

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR EN PHARMACIE

(*Doctorat d'Etat*)

PAR

Christian DAGRON

Pharmacien

Assistant à la Faculté de Pharmacie de Paris

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude des fluorures de sélénium.

2^e THÈSE. — Sur les structures des séléniures comparées à celles des sulfures et tellures métalliques.

Soutenues le 12 Juillet 1957, devant la Commission d'examen

Jury } MM. M. PICON, *Président.*
L. DOMANGE, *Professeur.*
J. FLAHAUT, *Maitre de Conférences.*

MEAUX

IMPRIMERIE ANDRÉ-POUYÉ & F

8, rue Notre-Dame

1957

THÈSES

présentées

**A LA FACULTÉ DE PHARMACIE
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS**

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR EN PHARMACIE
(Doctorat d'Etat)

PAR

Christian DAGRON

Pharmacien

Assistant à la Faculté de Pharmacie de Paris

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude des fluorures de sélénium.

2^e THÈSE. — Sur les structures des séléniures comparées à celles des sulfures et tellurures métalliques.

Soutenues le 12 Juillet 1957, devant la Commission d'examen

Jury { MM. M. PICON, *Président*.
L. DOMANGE, *Professeur*.
J. FLAHAUT, *Maître de Conférences*.

MEAUX

IMPRIMERIE ANDRÉ-POUYÉ 

8, rue Notre-Dame

1957

Personnel de la Faculté de Pharmacie de Paris

ADMINISTRATION

MM. René FABRE	Doyen, C. ✱, ☉ C., Membre de l'Inst.
R. DELABY	Assesseur, O. ✱, ☉ I.
G. CUVIER	Secrétaire général, ✱, ☉ I.
MM. JEANDEL, Secrétaire, ☉ I. —	QUILLIOT, Rédacteur. — Mme ESPINASSE,
Rédactr., ☉ I. — Mlle DENNY, Rédactr. —	Mme CELLIER, Commis., ☉ A.
Mlle MORIN, Commis., ☉ A. —	Mme CARON, Commis. — Mlle BIDEAU,
Commis.	

PROFESSEURS

MM. FABRE, C. ✱, ☉ C., Membre de	
l'Institut	Toxicologie.
DELABY, O. ✱, ☉ I.	Pharmacie chimique.
PICON, O. ✱, ☉ I.	Chimie minérale.
MASCRÉ, O. ✱, ☉ I.	Botanique.
JANOT, ✱, ☉ I.	Pharmacie galénique.
CHARONNAT, ✱, ☉ I.	Chimie organique, ☉ I.
VALETTE, ✱, ☉ I.	Pharmacodynamie.
BEDEL, ✱, ☉ I.	Législation, Déontologie et Histoire de
	la Pharmacie.
PARIS, ✱, ☉ I.	Matière médicale.
GUILLOT, ✱, ☉ I.	Physique.
GAUTIER, ✱, ☉ I.	Chimie analytique.
Mlle LAMBIN, ✱, ☉ I.	Microbiologie.
RAOUL, ✱,	Zoologie appliquée.
COURTOIS, ✱, ☉ I.	Chimie biologique.
DOMANGE, ✱, ☉ I.	Hydrologie et Hygiène.
CRÉTÉ, ✱, ☉ I.	Professeur à titre personnel.
MORETTE, ✱, ☉ I.	— id. —
TRUHAUT, ✱, ☉ I.	— id. —
CAVIER, ☉ I.	Professeur sans chaire.
MOREAU, ✱ ☉ A.	— id. —
GUY, ☉ A.	— id. —
GERMAN ☉ A.	— id. —
	Doyen honoraire : M. RADAIS, C. ✱, ☉ I.
Professeurs honoraires : MM. DELEPINE, C. ✱, ☉ I. —	LEBEAU, C. ✱, ☉ I.
Membres de l'Institut-HERISSEY, C. ✱, ☉ I. —	LAUNOY, C. ✱, ☉ I.
— FLEURY, O. ✱, ☉ I.	

MAITRES DE CONFERENCES

MM. PIETTE, ☉ A.	Sciences naturelles.
QUEVAUVILLER, ☉ A.	Sciences naturelles.
DAMIENS	Sciences physiques et chimiques.
DEYSSON, ☉ A.	Sciences naturelles.
MALANGEAU, ☉ A.	Sciences appliquées.
FLAHAUT	Sciences physiques et chimiques.
RENAULT (J.)	Sciences physiques et chimiques.

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM. BOURDON	Chimie analytique (1 ^{re} A.).
BORY	Sérologie.
CORRIEZ, ☉ I.	Physique.
DESIGNES	Microbiologie.
HARISPE, ☉ A.	Chimie générale et pharmaceutique.
LECLERC	Chimie biologique.
Mlle LONGUEVALLE	Service des Examens de Chimie.
MANGEOT, ☉ A.	Chimie (4 ^e Année).
PELLERIN	Chimie analytique (2 ^e /3 ^e A.).
RENAULT (H.), ☉ A.	Chimie analytique (2 ^e /3 ^e A.).
Mlle ROLLEN ☉ A.	Biologie végétale.
SAVEL	Parasitologie.

INSTITUT DE PHARMACOTECHNIE ET DE PHARMACODYNAMIE

MM. GOUTAREL, ☉ A.	Chef de Travaux de Pharmacotechnie
	galénique.
Mlle MORIN	Chef de Travaux de Pharmacodyna-
	mie.
LUSINCHI	Chef de Travaux de Pharmacotech-
	nie chimique.

BIBLIOTHEQUE

Conservateur : M. GARNIER, ✱, ☉ I.

Bibliothécaires : Mlle LAAUD, ☉ I. — Mme KREHMER, ☉ A.
Mme DESGRIFFES, ☉ A.

INTRODUCTION

De tous les éléments connus, le fluor est celui qui présente l'activité chimique la plus importante. Il se combine à tous les corps simples, sauf les gaz rares, et directement à la majorité d'entre eux. C'est ce qui explique son isolement relativement récent, réalisé par MOISSAN à la fin du siècle dernier.

Aujourd'hui, de nombreux fluorures sont connus et, en comparant ceux des métalloïdes des groupes VI et VII de la Classification Périodique, on est frappé par la différence importante qui existe dans le comportement chimique de ces deux séries de composés.

Avec les autres halogènes, le fluor ne forme pas de dérivés saturés et tous les fluorures décrits sont des corps très actifs du point de vue chimique : nous pensons particulièrement aux fluorures de chlore qui peuvent, dans certains cas, se montrer plus réactifs que le fluor lui-même. Ce dernier, par contre, donne avec les métalloïdes du groupe VI, l'oxygène mis à part, une série de combinaisons fluorées saturées dont le premier terme, l'hexafluorure de soufre, est un des composés les plus stables que l'on connaisse. De nombreux travaux ont été entrepris ces vingt dernières années, qui ont permis d'expliquer cette haute stabilité par une structure octaédrique de la molécule.

Mais cette structure est encore observée avec les dérivés fluorés des deux autres métalloïdes du groupe, le sélénium et le tellure. Toutefois, l'hexafluorure de tellure est nettement moins stable : c'est ainsi qu'il se décompose lentement, mais entièrement, au contact de l'eau, tandis que le composé sélénié paraît ne pas réagir dans ces conditions et semble se rapprocher plutôt du fluorure de soufre.

Les connaissances chimiques fournies par la bibliographie sont très réduites et attribuent à l'hexafluorure de sélénium une activité peu importante. Nous nous sommes proposé dans ce travail de les compléter.

Au cours de nos recherches, nous avons constaté dans certaines réactions la production du dérivé moins riche en fluor, le tétrafluorure de sélénium. Nous avons donc été amené à nous intéresser aussi aux propriétés chimiques de ce second halogénure.

Ces études nous ont conduit à diviser notre travail en deux parties qui sont consacrées respectivement à chacun de ces composés et pour lesquelles nous adopterons l'ordre d'exposition suivant :

- bibliographie,
- préparation,
- propriétés physiques,

— propriétés chimiques; pour celles-ci, nous passerons d'abord en revue les éléments, puis un certain nombre de composés.

Avant d'aborder l'exposé détaillé de ce travail, poursuivi depuis 1954 au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté de Pharmacie, qu'il nous soit permis d'exprimer nos profonds et respectueux remerciements à Monsieur le Professeur LEBEAU, Membre de l'Institut, qui nous a entouré de sa haute bienveillance et de son appui en nous faisant entrer au C. N. R. S.

Il nous est agréable d'adresser à Monsieur le Professeur PICON toute notre gratitude pour les conseils et les nombreuses preuves d'encouragement qu'il nous a prodigués pendant la préparation de cette thèse. Qu'il consente à trouver ici l'expression de nos sentiments reconnaissants.

Monsieur le Professeur DOMANGE a bien voulu s'intéresser à nos recherches; nous lui disons toute notre gratitude d'avoir guidé nos premiers pas dans la difficile Chimie du Fluor.

Nous tenons à exprimer à M. Flahaut, Maître de Conférences, nos remerciements les plus vifs pour l'aide précieuse qu'il nous a apportée dans l'identification aux Rayons X d'un grand nombre de nos séléniures.

HEXAFLUORURE DE SÉLÉNIUM



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PLAN

HEXAFLUORURE DE SÉLÉNIUM

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHIE 9

Préparation	9
Propriétés physiques	10
Propriétés chimiques	14
Propriétés physiologiques	16

CHAPITRE II

PRÉPARATION DE L'HEXAFLUORURE 17

Obtention du produit brut	17
Purification	19
Détermination de la pureté	21
Méthode de dosage du sélénium	21
Méthodes de dosage du fluor	23
Analyse de l'hexafluorure	25

CHAPITRE III

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L'HEXAFLUORURE 29

Solubilité dans l'eau	29
Tension de vapeur	31

CHAPITRE IV

ACTION SUR LES ÉLÉMENTS 35

Hydrogène	35
Métalloïdes : arsenic, antimoine, silicium	36
Métaux : sodium, potassium, magnésium, zinc, mercure, étain, plomb, bismuth	40

CHAPITRE V

ACTION SUR LES COMPOSÉS HYDROGÈNES 60

Hydrogène sulfuré	60
Hydrogène sélénié	61
Hydrogène arsénié	62
Hydrazine	69

CHAPITRE VI

ACTION SUR LES SELS

	73
Halogénures alcalins anhydres	73
Halogénures alcalins en solutions aqueuses	79
Dérivés soufrés : sulfure de sodium, polysulfure, hyposulfite, sulfite, tétrathionate de sodium	82
Sélénieux : d'antimoine, silicium, aluminium, étain, plomb	94
Permanganate de potassium	96
Ferro et ferricyanures alcalins	97
Verre	98

TÉTRAFLUORURE DE SÉLÉNIUM

CHAPITRE VII

BIBLIOGRAPHIE

	103
Préparation	103
Propriétés physiques	104
Propriétés chimiques	105

CHAPITRE VIII

PRÉPARATION DU TÉTRAFLUORURE

	109
Obtention du produit brut	109
Purification	111
Détermination de la pureté	113

CHAPITRE IX

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU TÉTRAFLUORURE

	117
Densité	117
Densité de vapeur	117
Point de fusion	121

CHAPITRE X

ACTION SUR LES ÉLÉMENTS

	125
Méalloïdes : antimoine, silicium	125
Métaux : zinc, mercure, étain, plomb, bismuth	128

CHAPITRE XI

ACTION SUR LES COMPOSÉS HYDROGÈNES

	133
Hydrogènes sulfuré et sélénié	133
Hydrogène arsénié	133

CHAPITRE XII

ACTION SUR LES SELS

	137
Halogénures alcalins : chlorure, bromure et iodure de potassium..	137
Bromure de bismuth	140
Sélénieux	142

Conclusions	149
Notice bibliographique	151

CHAPITRE I

Bibliographie

En 1891, MOISSAN (1), au cours de ses recherches sur les propriétés chimiques du fluor qu'il avait réussi à isoler quelques années auparavant, fut amené à étudier le comportement du sélénium en présence de cet halogène et il observa la formation d'un hexafluorure gazeux.

Depuis, de nombreux chimistes se sont efforcés de préparer ce composé à l'état pur : d'abord E. B. R. PRIDEAUX en 1905 (2), puis P. LEBEAU en 1907 (3) qui obtint en même temps un liquide moins riche en fluor qu'il considéra comme du tétrafluorure.

Plus tard, la vérification de la pureté au moyen de constantes telles que la densité et les tensions de vapeur, fut réalisée vers 1932 par deux groupes de chercheurs : D. M. YOST et W. H. CLAUSEN (4) d'une part, W. KLEMM et P. HENKEL (5) d'autre part.

Si aujourd'hui la préparation et les propriétés physiques de l'hexafluorure sont bien connues, il nous est apparu qu'il n'en était pas de même de ses propriétés chimiques.

Ce qui a déjà été fait dans ce domaine est tantôt en rapport avec des observations fortuites au cours de la manipulation du gaz, telle l'action sur le mercure qui a été constatée par tous les auteurs opérant en présence de ce métal, tantôt en rapport avec un procédé de purification chimique ou bien de dosage commode des éléments combinés : ainsi l'action de l'eau et de la potasse, puis celles du sodammonium, de l'amylate et de l'iodure de sodium.

Il faut enfin mentionner des recherches d'intérêt pratique, telles que les mesures de rigidité diélectrique effectuées par A. A. BANKS et A. J. RUDGE en 1953 (6) en vue d'utilisations possibles de l'hexafluorure de sélénium comme isolant à la place de l'halogénure de soufre correspondant.

PRÉPARATION.

Toutes les méthodes utilisent l'action directe du fluor sur le sélénium. Le dégagement de chaleur produit par la réaction conduit à une élévation de température suffisante pour fondre le solide et donner naissance au fluorure saturé.

La purification est obtenue par contact avec une solution de soude ou de potasse, qui détruit la majeure partie des substances étrangères, et par sublimation (1, 2, 3, 4, 5).

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

A la température ordinaire, l'hexafluorure de sélénium offre l'aspect d'un gaz incolore possédant une odeur écœurante rappelant, d'après E. B. R. PRIDEAUX (2), celles de O_3 et TeH_2 .

Il est condensable sous légère pression en un liquide incolore mobile.

A $-78^{\circ}C$, c'est une masse solide cristallisée, d'apparence neigeuse (PRIDEAUX) (2) et, s'il a été condensé lentement à la température d'un mélange réfrigérant constitué par CO_2 solide et de l'acétone, il a l'aspect d'une substance transparente analogue à de la glace, entièrement sublimable (YOST et CLAUSSEN) (4).

Les mesures de densités gazeuses ont fourni les valeurs suivantes pour les poids moléculaires de $F_6 Se$ et $F_6 Te$:

	PRIDEAUX (2)	YOST et CLAUSSEN (4)	Théorie
$F_6 Se$	194,46	191,3	192,96
$F_6 Te$	239	240,9	241,6

Les poids spécifiques des hexafluorures de soufre, sélénium et tellure, liquéfiés dans des tubes scellés sous légère pression, ont été mesurés par PRIDEAUX (2) un peu au-dessus des points d'ébullition. L'auteur calcule les valeurs correspondantes pour le volume moléculaire des liquides.

	Point d'ébullition	Température de mesure du poids spécifique	Différence	Poids spécifique	Volume moléculaire des liquides
$F_6 S$	$-62^{\circ}C$	$-50^{\circ}C$	$12^{\circ}C$	1,91	76,5
$F_6 Se$	-39°	-28°	11°	2,51	77,2
$F_6 Te$	$-35,5$	-24	$11,5$	3,025	79,9

En opérant de la même manière, les chiffres fournis par KLEMM et HENKEL (5) aux divers points de fusion sont les suivants :

	Point de fusion	Densité
$F_6 S$	$-50^{\circ}C$	1,85
$F_6 Se$	$-34,8$	2,26
$F_6 Te$	$-37,6$	2,67

Ces derniers auteurs donnent aussi les densités des solides relatives à ces mêmes points et obtiennent par le calcul celles correspondant à la température de $-273^{\circ}C$:

	Densité au point de fusion	Densité à -273°C
F ₆ S	2,51 à -50°C	2,74
F ₆ Se	3,27 à $-34,8$	3,54
F ₆ Te	3,76 à $-37,6$	4,08

Les déterminations du point de fusion sont nombreuses et résumées dans le tableau suivant :

	PRIDEAUX (2)	KLEMM et HENKEL (5)	YOST et CLAUSSEN (4)
F ₆ S	-56°C	$-50 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$	$-50,8 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$
F ₆ Se	$-34,5$	$-34,8 \pm 0,5$	$-34,6 \pm 0,1$
F ₆ Te	-36	$-37,6 \pm 0,5$	$-37,8 \pm 0,1$

Pour les points d'ébullition et les températures critiques, PRIDEAUX (2) indique les valeurs ci-dessous :

	Température d'ébullition	Température critique
F ₆ S	-62°C	$+54^{\circ}\text{C}$
F ₆ Se	-39	$+72,35$
F ₆ Te	$-35,5$	$+83,25$

Points de sublimation :

	PRIDEAUX (2)	KLEMM et HENKEL (5)	YOST et CLAUSSEN (4)
F ₆ S	211°K	$209,4^{\circ}\text{K}$	$209,6^{\circ}\text{K}$
F ₆ Se	234	226,6	227,4
F ₆ Te	237,5	234,3	234,9

Les différents chercheurs ont rencontré de grandes difficultés pour mesurer les tensions de vapeur de F₆ Se, car ce gaz attaque le mercure à la température ordinaire. Le métal adhère au verre et le miroir formé rend la lecture des pressions malaisée, sinon impossible. PRIDEAUX l'avait déjà remarqué en 1906 (2).

Aussi KLEMM et HENKEL en 1932 (5) entreprirent de nouvelles mesures. Ils ont représenté l'ensemble des valeurs qu'ils obtinrent par l'équation suivante :

$$\log p = 8,295 - 1231 \times \frac{1}{T}$$

Pour éviter l'action du métal, YOST et CLAUSSEN (4) l'année suivante utilisèrent une spirale de quartz comme instrument de zéro. Les tensions de vapeur qu'ils ont ainsi mesurées coïncident bien avec celles des auteurs précédents aux environs du point de

sublimation. Mais, pour les pressions inférieures, leurs valeurs étaient nettement plus faibles, satisfaisant ainsi à la relation :

$$\log p = 9,2417 - 1440,8 \times \frac{1}{T}$$

En 1935, KLEMM et HENKEL (7) effectuèrent de nouvelles déterminations en utilisant le dispositif expérimental préconisé par les seconds auteurs. Ils trouvèrent des valeurs un peu plus faibles que celles de leurs précédentes mesures, mais cependant encore nettement supérieures à celles de YOST et CLAUSSEN. L'équation qu'ils donnèrent en définitive est :

$$\log p = 8,614 - 1303 \times \frac{1}{T}$$

Les coefficients de dilatation sont les suivants (PRIDEAUX) (2):

	Intervalle de température	Coefficient de dilatation
F ₆ S	— 18,5° C à + 30° C	0,027
F ₆ Se	— 35 à + 51	0,030
F ₆ Te	— 35 à + 51,5	0,032

KLEMM et HENKEL (5, 7) ont résumé les données relatives aux chaleurs de sublimation σ , de vaporisation λ et de fusion ρ qui permettent de calculer les coefficients de Le Chatelier

$$\frac{\sigma}{T \text{ (point de sublimation)}} \quad \frac{\lambda}{T \text{ (point d'ébullition)}} \quad \frac{\rho}{T \text{ (point de fusion)}}$$

ainsi que le rapport

σ , λ et ρ sont exprimés en kilocalories.

	σ	T, subl.	λ	T, ébull.	ρ	T, fus.	σ/T , subl.	λ/T , ébull.	ρ/T , fus.
F ₆ S	5,57	209,6° K	4,5	205° K	1.1	223,2° K	26,5	22	5
F ₆ Se	5,95	227,4	(4,5)	(224)	(1,1)	238,4	26,3	(19)	(5)
F ₆ Te	6,13	234,9	4,5	234,7	1,6	235,6	26,1	19	7

La chaleur de formation de l'hexafluorure a été déterminée calorimétriquement par YOST et CLAUSSEN (4) :



H. SACHSSE et E. BARTHOLOMÉ en 1935 (8) donnèrent la chaleur de formation entre les atomes à l'état gazeux : 499,2 kilocalories. Celle correspondant à chaque liaison F-Se se trouve donc être de 83,2 kilocalories, tandis que H. A. SKINNER en 1945 (9) donne pour valeur 80,3.

D'autres déterminations ont été effectuées par A. EUCKEN et A. BERTRAM en 1936 (10) en utilisant une méthode de conductivité thermique.

L'hexafluorure de sélénium est légèrement soluble dans l'alcool et l'acétone (BANKS et RUDGE) (6).

PRIDEAUX (2) a mesuré par interférométrie les indices de réfraction de F_6S , F_6Se et F_6Te . KLEMM et HENKEL (11) obtiennent par une méthode analogue, avec une longueur d'onde $\lambda = 587,6 \times 10^{-9}$ cm, les réfractivités moléculaires suivantes : F_6S : 11,35 ; F_6Se : 13,37 ; F_6Te : 15,00.

Les spectres infra-rouges furent réalisés par SACHSSE et BARTHOLOMÉ (8). Ils en déduisirent les vibrations normales et calculèrent les forces intermoléculaires.

Pour l'étude des raies des spectres Raman, voir les références bibliographiques (12) et (13).

Des mesures de rigidité diélectrique, effectuées par HOKHBERG et ZANDBERG (14), avaient fourni les rapports suivants pour F_6Se , F_6S et l'air : 4,63 : 2,49 : 1. BANKS et RUDGE (6) en 1953 n'observèrent pas une telle différence entre les deux hexafluorures. En suivant le même ordre, les valeurs qu'ils obtiennent sont : 2,9 : 2,4 : 1.

Les susceptibilités magnétiques spécifique et moléculaire furent données en 1935 par KLEMM et HENKEL (15).

L'étude de la structure des hexafluorures de S, Se et Te par la méthode de diffraction des électrons (L. O. BROCKWAY et L. PAULING) (16) a conduit à représenter la molécule par un octaèdre au centre duquel se trouve le calcogène, tandis que les atomes de fluor sont disposés aux six sommets.

BROCKWAY et PAULING (16) H. BRAUNE et S. KNOKE (17)

Distance F-S	$1,58 \pm 0,03$ Å	1,56 Å
Distance F-Se	$1,70 \pm 0,03$	1,67
Distance F-Te	$1,84 \pm 0,03$	1,82

La densité et la tension superficielle, mesurées par T. G. PEARSON et P. L. ROBINSON en 1933 (18) dans un intervalle de température donné leur a permis de calculer les parachors des trois hexafluorures. Ces valeurs indiquent que la règle de valence de l'octet est satisfaite pour ces composés, deux atomes de fluor étant reliés à l'atome central par des liaisons de covalence et les quatre autres par des liaisons semi-polaires.

Pour les considérations de structure, voir encore les références suivantes : (9, 16, 19, 20).

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Eau. — « F_6Se est plus stable que F_6Te : il décompose l'eau avec une extrême lenteur, s'il ne la décompose pas du tout. On ajoute un peu d'eau à un volume déterminé de F_6Se conservé sur le mercure et l'on repère la position du ménisque. Après plus de quinze heures, il n'y avait pas de variation notable du niveau. Les volumes gazeux avant et après traitement par l'eau (corrigés en tenant compte de la présence de la vapeur d'eau et réduits aux température et pression normales) étaient respectivement 7,74 et 7,35 cm³. » (PRIDEAUX) (2).

Potasse et soude. — « Pour la purification de l'hexafluorure gazeux, on faisait évaporer F_6Se , mélangé à F_6S et F_4C , dans un gazomètre rempli de dissolution de potasse 3 N pour le débarrasser d'une partie des impuretés (CO_2 , F_4Si , SO_2 , F_2). » KLEMM et HENKEL) (5).

« Nous avons trouvé que F_6Se est insoluble dans une solution aqueuse de $OHNa$ à 5 %. » (BANKS et RUDGE) (6).

Sélénium. — « Un ballon contenant F_6Se et Se élémentaire fut chauffé pour mettre en évidence une réaction possible. Aucun changement ne fut noté en chauffant jusqu'à ce que le verre fût si chaud qu'il commençât à fondre. A ce moment, on remarqua des fumées blanches et il ne fut pas possible de dire si la réaction engageait le sélénium ou seulement le verre. » (YOST et CLAUSEN) (4).

Mercure. — « Il est ennuyeux au cours du travail avec F_6Se et F_6Te que ces gaz réagissent quelque peu avec le mercure, ternissant les ménisques des manomètres. » (KLEMM et HENKEL) (5).

« Il réagit lentement avec le mercure en formant un fluorure mercureux. » (BANKS et RUDGE) (6).

Anhydride sulfureux. — « F_6Se ne se combine pas à SO_2 à froid : un volume de F_6Se mélangé avec environ 5 fois son volume de SO_2 ne montre pas de variation après mélange. Par jaillissement prolongé d'étincelles électriques, il y a une légère contraction et une très petite quantité d'un solide rouge, probablement du sélénium, est déposée sur les parois du tube. » (PRIDEAUX) (2).

Ammoniac. — « Deux tubes furent remplis avec des mélanges de F_6Se et NH_3 , les deux volumes gazeux ayant approximativement les mêmes pressions partielles. L'un d'eux fut chauffé au four électrique et la température élevée graduellement. A 200° C, des traces de Se élémentaire furent observées; à des températures supérieures, la réaction eut lieu un peu plus rapidement. Le second tube fut placé dans le four à 330° C et l'on observa la

formation de sélénium en quantités croissantes après une période de 5 minutes. En brisant sous l'eau et recherchant les fluorures, on obtint un précipité appréciable de F_2 Ca, bien que pas aussi considérable qu'on l'attendait, si aucune perte de FH n'était survenue. Celle-ci était due probablement à la réaction de FH sur le verre :



Sodammonium. — Cette action, utilisée par P. LEBEAU en 1907 (3) pour toute une série d'analyses de $F_6 \text{ Se}$, conduit à une décomposition complète de l'hexafluorure avec formation de FNa , Se Na_2 et un peu de $\text{Se O}_3 \text{ Na}_2$.

Iodure de sodium en solution dans l'acétone. — « $F_6 \text{ Se}$ réagit rapidement avec une solution de INa dans l'acétone :



Amylate de sodium. — « $F_6 \text{ Se}$ est décomposé quantitativement par la solution chaude d'amylate de sodium, » (HÜCKEL) (21).

Verre et silice. — P. LEBEAU (3) constata que le fluorure de sélénium attaquait le verre et la silice sous l'action de la chaleur en donnant de l'anhydride sélénieux, du fluorure de silicium et de l'oxygène. La réaction, non quantitative avec le verre, l'est avec la silice à 1000°C et il donne l'équation :



« L'appareil en verre de Thuringe utilisé pour la préparation de $F_6 \text{ Se}$, qui naturellement devait être soigneusement desséché, ne fut que très peu attaqué pendant les 10 à 15 heures que dura la réaction. » (KLEMM et HENKEL) (5).

« Aucun changement de volume ne survint après chauffage de $F_6 \text{ Se}$ à 500°C pendant 10 minutes dans le verre Pyrex.

A 700°C , une réaction avec le verre apparut. » (BANKS et RUDGE) (6).

Nous résumerons ces diverses propriétés de l'hexafluorure dans le tableau suivant :

- OH_2 : pas d'action.
- OHK ou OHNa : pas d'action.
- Se : pas d'action, même à chaud.
- Hg : attaque en surface donnant du fluorure mercurieux.
- SO_2 : pas d'action.
- NH_3 : réaction à 300°C donnant FH , Se et N_2 .
- Sodammonium : décomposition complète en FNa , Se Na_2 et $\text{Se O}_3 \text{ Na}_2$.

— INa en solution acétonique : réaction rapide donnant FNa , I_2 , et Se .

Amylate de sodium : décomposition quantitative.

— SiO_2 : attaque à 1.000°C en donnant F , Si , Se , O_2 et O_3 .

— Verre : pas d'attaque avant 700°C .

PROPRIÉTÉS PHYSIOLOGIQUES.

« $\text{F}_6 \text{Se}$ présente une activité physiologique assez intense : il occasionne des gênes respiratoires et des oppressions cardiaques. » (KLEMM et HENKEL) (5).

Le but que nous nous sommes proposé fut de compléter ces connaissances, particulièrement dans le domaine des propriétés chimiques.

CHAPITRE II

Préparation de l'Hexafluorure

OBTENTION DU PRODUIT BRUT.

Tous les auteurs ont préparé l'hexafluorure par union directe des éléments, en faisant passer le fluor gazeux sur le sélénium solide.

La méthode généralement utilisée pour la préparation du fluor est, dans ses points essentiels, celle indiquée par LEBEAU et DAMIENS qui consiste à électrolyser un bain fondu de fluorure suracide FK. 3 FH. La purification est obtenue en faisant passer le gaz sur du fluorure de sodium neutre, puis dans un condenseur refroidi par de la neige carbonique, pour retenir l'acide fluorhydrique entraîné.

Cette préparation, reprise par H. von WARTEMBERG et KLIN-KOFF fut utilisée par W. KLEMM et P. HENKEL (5), puis par D. M. YOST et W. H. CLAUSSEN (4).

C'est cette méthode que nous avons d'abord employée. Mais, par la suite, la possibilité d'utiliser des tubes de fluor comprimé fournis par l'industrie a rendu nos préparations bien plus aisées et rapides. Sous cette forme, le fluor permet de maintenir à l'intérieur des appareils une pression plus élevée d'où il résulte un débit plus important, ce qui ne pouvait être obtenu avec une préparation électrolytique ordinaire sans provoquer des explosions par refoulement de l'halogène dans la cellule cathodique.

Le dispositif utilisé pour la préparation de l'hexafluorure est constitué essentiellement par un tube qui, selon les auteurs, est en cuivre ou en verre, à l'intérieur duquel on dispose le sélénium. W. RAMSAY (22) avait attribué au début la formation simultanée de tétrafluorure F_4Se à l'action réductrice du cuivre des appareils. Mais P. LEBEAU (3) montra que le même composé se formait aussi dans le platine et dans le verre. Avec cette dernière matière, il semble que cet auteur ait obtenu des oxyfluorures, dont la présence fut rapportée plus tard à la faible teneur en O_2 ou O_3 du fluor utilisé.

W. KLEMM et P. HENKEL opèrent dans du verre de Thuringe qu'ils trouvent seulement très peu attaqué au bout de 10 à 15 heures de réaction. Ils effectuent ensuite un lavage des gaz recueillis au moyen d'une solution de soude. S'il s'est formé des oxyfluorures, ils sont détruits.

D. M. YOST et W. H. CLAUSSEN opèrent dans le cuivre.

Nous avons nous-mêmes constaté que ce métal était peu altéré par l'hexafluorure. Une attaque nette se produit vers 250° C. et la surface devient noire; mais la réaction reste superficielle, le cuivre étant alors protégé par une mince couche de fluorure et de séléniure. C'est dans ce métal que nous avons réalisé nos préparations (fig. 1).

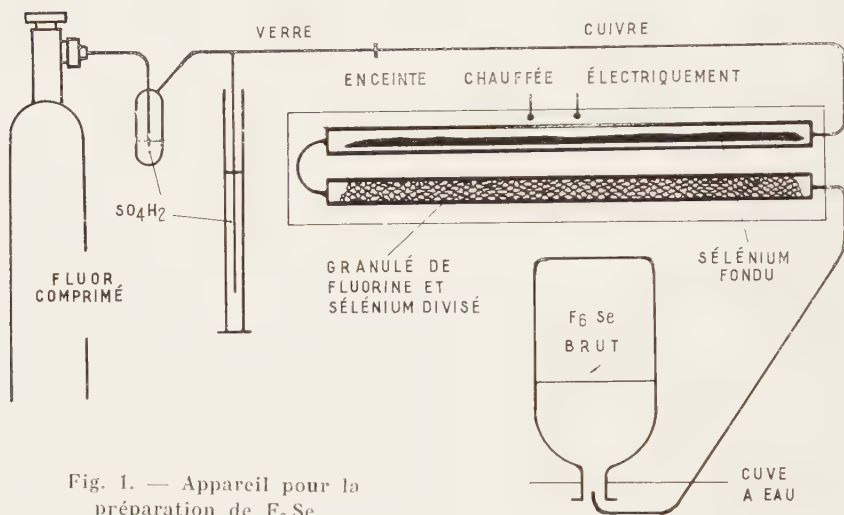


Fig. 1. — Appareil pour la préparation de F_8Se .

Si l'on ne prend pas de précautions spéciales, on observe à l'endroit où le fluor pur entre en contact avec le sélénium un dégagement de chaleur important qui provoque la fusion du solide. L'hexafluorure qui prend naissance dilue ensuite l'halogène et, un peu plus loin, on assiste à une réaction lente à la température ordinaire conduisant à la formation de tétrafluorure. Ce dernier, liquide dans les conditions de l'expérience, imbibe le sélénium qui n'a pas encore réagi et le rend plus difficilement attaquant. Cette production accessoire a pour résultat de former de plus en plus de tétrafluorure, aux dépens du composé gazeux plus riche en fluor, qui est ainsi moins abondant et contient une forte proportion d'halogène ayant échappé à la réaction.

Pour remédier à cet inconvénient, nous avons porté le tube aux environs de 150° C, de façon à éviter la condensation du tétrafluorure, qui d'ailleurs se forme plus difficilement à cette température.

Enfin, pour assurer un meilleur contact entre les gaz et le solide, nous avons ajouté un second tube de cuivre contenant du sélénium divisé sur un granulé de fluorine chauffé également à 150° C. Les gaz dégagés sont recueillis dans des flacons sur la

cuve à eau. Il se forme encore une petite quantité de tétrafluorure qui est détruite par l'eau, mais n'empêche pas l'attaque régulière du sélénium.

On conserve les gaz préparés sur une solution concentrée de potasse pendant plusieurs jours, comme l'avaient conseillé W. KLEMM et P. HENKEL (5) pour la destruction de F_2 , F_2O , F_2OSe , CO_2 .

En 1954, alors que nous avons déjà réalisé la préparation et la purification d'une quantité suffisante d'hexafluorure en vue de l'étude de ses propriétés, A. A. BANKS (23) fit une publication relative aux conditions d'obtention du même composé.

Cet auteur s'efforce, comme nous-mêmes, d'éliminer le plus possible la formation accessoire de tétrafluorure, et fait agir le fluor sur le sélénium fondu entre 250° et 300° C. La plus grande partie du F_4 Se contenu dans le mélange gazeux est condensée dans un réfrigérant à reflux à circulation d'eau et renvoyée au vase à réaction pour former davantage de F_6 Se. Les gaz non condensés sont purifiés en les amenant au contact d'une solution aqueuse de potasse. Toute trace de F_2 OSe, F_6 Te ou de FH est éliminée pour donner F_6 Se pur. Ainsi, 20 g de Se sont traités à 300° C par le fluor. Le gaz résultant est purifié sur de la soude à 10%. On obtient 45 g de F_6 Se.

PURIFICATION.

On effectue d'abord une condensation de l'hexafluorure à la température de l'air liquide, puis une sublimation à -110° C.

Condensation de F_6 Se à la température de l'air liquide. — Les gaz sont desséchés en les faisant passer dans une colonne contenant de la ponce imprégnée d'anhydride phosphorique, en les déplaçant des flacons où ils étaient en contact avec de la potasse, par l'introduction d'un lent courant d'eau (fig. 2). La condensation s'effectue dans trois tubes de dimensions décroissantes, le dernier comportant un tube enroulé en spirale. Ils sont plongés tous trois dans de l'air liquide. A la fin de l'appareil, les gaz non condensés sont extraits au moyen d'une trompe à eau. Ils sont constitués surtout par de l'azote et de l'oxygène. Le premier était présent dans l'appareil de fluoration avant la préparation; le second provient de la destruction par la potasse d'un peu de F_2 et F_2O .

Pour obtenir une séparation correcte et rapide, nous avons observé que l'on avait avantage à effectuer l'opération à une pression d'environ une demi-atmosphère. A une pression plus faible, le débit est moindre et la durée plus longue. A la pression atmosphérique, on ne peut aller vite sans perdre d'hexafluorure non condensé.

Nous avons donc trois étages de pressions : pression atmosphérique contrôlée par un manomètre à huile de vaseline pour la dessiccation, pression d'une demi-atmosphère contrôlée par un

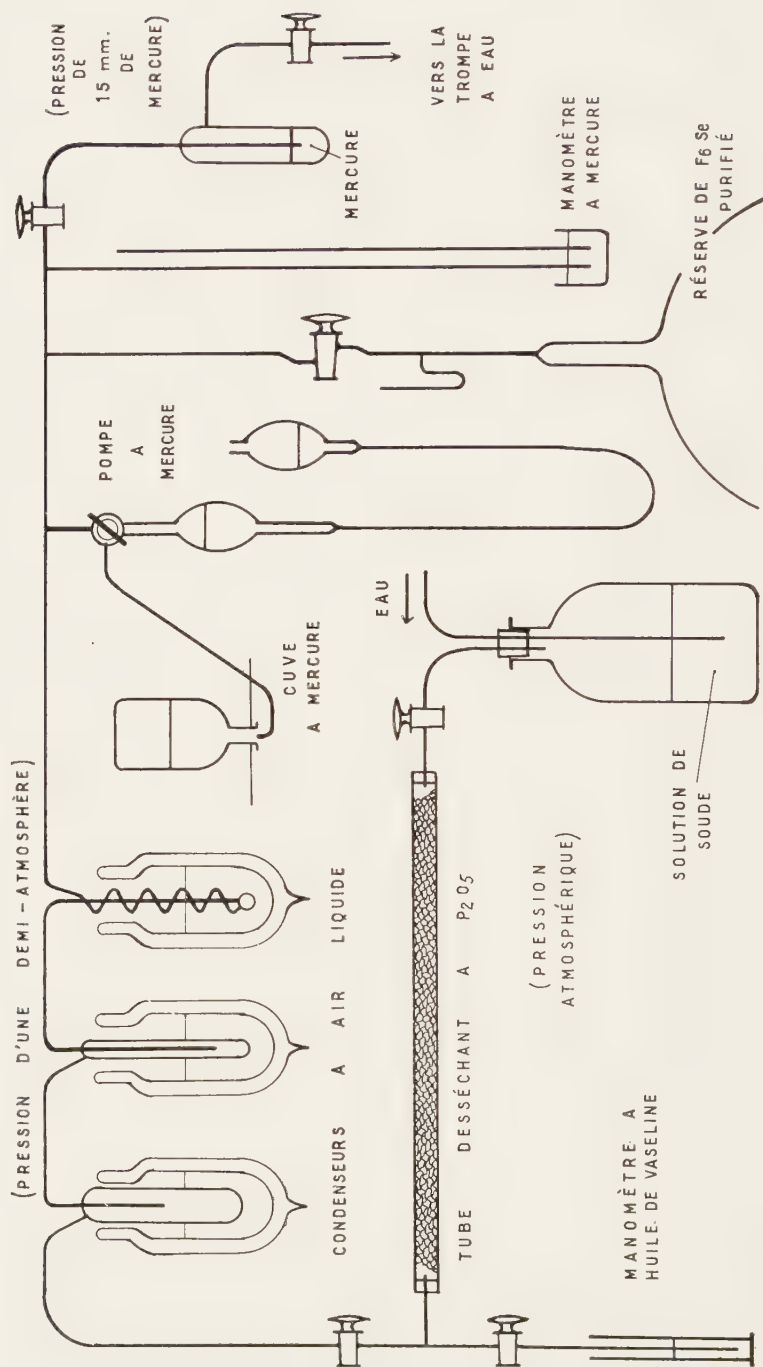


Fig. 2. — Appareil pour la purification de F_6Se .

tube barométrique à mercure pour la condensation, et vide de la trompe à eau pour l'extraction. Des robinets intermédiaires permettent de régler les débits en fonction des pressions à obtenir.

Ce procédé de séparation nous a donné de bons résultats et nous a permis de traiter rapidement des volumes gazeux importants, contenant quelquefois peu de $F_2 Se$, comme les résidus de préparation de tétrafluorure de sélénium.

Sublimation de l'hexafluorure. — On élève la température du solide condensé jusqu'à $-120^\circ C$ et on la stabilise à cette valeur au moyen d'un cryostat, ou plus simplement d'un bain d'éther de pétrole porté à cette température et contenu dans un vase de Dewar. On extrait alors la petite quantité de gaz formée au moyen d'une pompe à mercure. L'emploi d'une trompe à chute capillaire est malaisé, car $F_2 Se$ attaque le métal et le fluorure mercurieux formé finit par boucher l'appareil. On peut néanmoins l'utiliser, à condition que le capillaire ne soit pas trop fin. La pompe à mercure est plus commode, car, bien que le mercure soit encore attaqué, on n'a pas à craindre de bouchage des canalisations. D'autre part, la surface de contact entre le gaz et le métal est bien moins importante, ce qui réduit beaucoup la réaction.

De fait, on ne peut faire complètement le vide sur l'hexafluorure condensé à $-120^\circ C$, car on observe déjà une tension de vapeur proche de 2 mm.

L'hexafluorure solide est alors mis en communication avec un condenseur plongé dans de l'air liquide. On sépare ainsi environ le dixième du gaz traité, portion contenant les impuretés les plus volatiles. On extrait cette fraction à l'aide de la pompe.

On élève ensuite la température de $10^\circ C$ et l'on effectue une sublimation analogue de la majeure partie du solide en utilisant un condenseur placé dans l'air liquide. On arrête lorsqu'il reste une fraction correspondant environ au dixième du volume gazeux total; celle-ci contient les impuretés les moins volatiles.

Le gaz ainsi purifié par sublimation est directement mis en réserve dans un ballon de 10 litres soigneusement vidé d'air. De cette façon, on évite tout contact avec le mercure après la purification. Le récipient de réserve contient de l'anhydride phosphorique sur lequel $F_2 Se$ est sans action.

DÉTERMINATION DE LA PURETÉ.

Méthode de dosage du sélénium.

Dans une étude critique des diverses méthodes générales de dosage du sélénium, CONGDON et BRAY en 1924 (24) indiquent les différents modes opératoires utilisés selon les auteurs et la précision correspondante des résultats. Les estimations sont effectuées soit par gravimétrie, soit par volumétrie.

Méthodes gravimétriques.

Dans celle de KELLER (25), on sépare le sélénium à l'état élémentaire au moyen de l'anhydride sulfureux et l'on effectue sa pesée après lavage et dessiccation. Précision obtenue : $-0,86\%$.

BAUER (26) remplace l'anhydride sulfureux par un mélange de sulfite de sodium neutre et d'acide chlorhydrique pour séparer le sélénium qui est encore pesé à l'état élémentaire. Précision obtenue : $-0,36\%$.

Méthodes volumétriques.

La méthode de MARINO, modifiée par les auteurs (27), utilise l'oxydation de l'anhydride sélénieux au moyen d'une solution acide de permanganate de potassium dont l'excès est titré avec de l'acide oxalique. Précision obtenue : $+0,07\%$.

GOOCH et PIERCE (28) réduisent l'acide sélénieux au moyen d'iode de potassium en présence d'acide sulfurique et d'acide arsénieux, dont l'excès est titré par une solution d'iode. Précision obtenue : $+0,69\%$.

Nous avons retenu pour nos dosages la méthode gravimétrique de BAUER, car elle était celle qui était susceptible de s'adapter le mieux aux circonstances variées de nos recherches. Elle offrait sur les méthodes volumétriques des avantages de sélectivité et de contrôle, le sélénium pouvant, en cas de doute, être redissous puis précipité de nouveau. La méthode de MARINO ou celle de GOOCH et PIERCE était difficilement utilisable dans les milieux fortement oxydants ou réducteurs.

Un certain nombre d'essais préliminaires nous ont permis de constater qu'il était important de rassembler le sélénium en grains suffisamment gros pour réduire au minimum de légères pertes par passage à travers les pores de la plaque en verre fritté utilisée pour sa séparation. Ce résultat fut obtenu en maintenant le sélénium précipité à 100° C au bain-marie pendant plusieurs heures. De plus, on doit choisir un verre d'une texture suffisamment fine (n° 4) et filtrer une seconde fois la liqueur claire qui a déjà subi un premier passage sur la plaque poreuse.

La dessiccation est effectuée en maintenant le verre fritté dans une étuve réglée à 105° C. Nous avons vérifié qu'après un essorage à la trompe à eau de 5 minutes et un séjour d'un quart d'heure à l'étuve la dessiccation est pratiquement achevée. Pour tous nos essais, nous avons maintenu nos précipités à l'étuve à 105° C pendant 30 minutes. En réalité, une dessiccation plus poussée enlève encore quelques dixièmes de milligrammes à la plaque poreuse; mais cette différence est due à la perte d'une petite quantité d'eau, retenue probablement par adsorption sur le verre, et celle-ci est rapidement regagnée pendant la pesée. La progressive augmentation de poids qui s'ensuit rend alors malaisée la réalisation de l'équilibre constant des plateaux.

L'essai de la méthode de BAUER a été effectué sur un échantillon de sélénium pur cristallisé distillé sous vide.

Prise d'essai : $0,0920$ g.

Le sélénium est dissous dans le minimum d'acide nitrique fumant et l'excès d'acide est éliminé par un séjour d'une demi-heure au bain-marie bouillant. La tension de vapeur de l'anhydride sélénieux formé est alors de 20 mm. La perte de substance est négligeable, surtout si l'on a soin, comme nous l'avons fait, de conserver le résidu légèrement humide. Celui-ci est repris par 100 cm³ d'eau, additionné de 10 cm³ d'acide chlorhydrique et filtré. On porte ensuite le mélange à 100° C au bain-marie et l'on ajoute 5 cm³ de solution saturée de sulfite de sodium neutre. Le sélénium précipite à l'état élémentaire rouge. On laisse aux environs de 100° C le précipité en contact avec la liqueur qui doit toujours posséder une forte odeur d'anhydride sulfureux. Quand le sélénium est noir et rassemblé au fond du récipient en une poudre dense surmontée d'un liquide clair, ce qui demande plusieurs heures, on effectue sa séparation, son séchage et sa pesée.

Sélénium retrouvé : 0,0909 g.

Nous avons effectué d'autres déterminations en série en opérant alternativement l'attaque nitrique et la précipitation.

La prise d'essai était voisine de 0,300 g de sélénium.

Après une première dissolution et une première précipitation, le poids exact est de 0,2890 g.

Après un second traitement : 0,2879 g perte : 1,1 mg

Après un troisième traitement : 0,2870 g perte : 0,9 mg

Après un quatrième traitement : 0,28605 g perte : 0,95 mg

Ainsi, à chaque analyse, on observe une diminution de poids voisine de 1 mg qui peut être attribuée à deux causes : la très faible tension de vapeur de SeO₂ à 100° C dont nous avons dit qu'elle pouvait être négligeable, mais surtout probablement la présence dans la liqueur d'une petite quantité de sélénium à un état trop divisé pour être retenu par la plaque poreuse.

Avec une prise d'essai voisine de 0,3 g, l'erreur correspond donc à une perte de 0,3% environ. A condition d'opérer sur une quantité de sélénium suffisante, la précision obtenue est du même ordre que celle indiquée par BAUER pour sa méthode (—0,36%).

Méthode de dosage du fluor.

L'hexafluorure de sélénium réagit facilement à la température ordinaire sur les iodures alcalins qui échangent leur halogène et libèrent de l'iode (BANKS et RUDGE) (6) :



L'intérêt de cette réaction réside dans la possibilité d'utiliser des dosages iodométriques commodes. Nous en verrons au paragraphe suivant les diverses applications.

Devant ces perspectives, la transformation préalable du fluor en fluorure de sodium ne paraît pas avantageuse. Nous en ferons cependant mention, car nous l'avons utilisée au début de nos re-

cherches. La méthode permettant d'amener le fluor à l'état d'halogénure alcalin sera indiquée au prochain paragraphe.

Le fluor est dosé volumétriquement par la méthode de Ryss et BESZMENOVA (29), dont le principe réside dans le déplacement de la gauche vers la droite de l'équilibre suivant :



On y parvient en utilisant SiO_2 sous forme colloïdale, en absorbant OHK au fur et à mesure de sa production par un excès d'acide chlorhydrique, en augmentant la teneur du milieu en ions K^+ par l'addition de chlorure de potassium, et en opérant enfin dans une solution suffisamment concentrée. On dose l'excès d'acide chlorhydrique au moyen de soude en présence d'hélianthine.

Pour apprécier plus commodément le virage, Ryss ajoute du bleu de méthylène à l'indicateur coloré, de façon à remplacer le virage du rouge au jaune par un passage du violet au vert, plus facile à observer.

Nous avons obtenu un virage encore plus net en utilisant le mélange de solutions alcooliques à 95° suivant :

Solution à $1^\circ/\infty$ de bleu de méthylène	22 cm ³
Solution à $1^\circ/\infty$ d'hélianthine	32 cm ³
Solution à $1^\circ/\infty$ de violamine B	24 cm ³

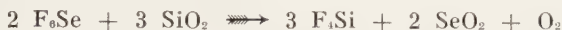
En milieu alcalin ou neutre, la teinte obtenue est un gris. Quelques gouttes du réactif ne colorent pas d'une manière sensible la liqueur qui conserve ainsi l'aspect d'un liquide incolore. Au moment du virage au contraire, la teinte propre de la violamine vient s'ajouter au violet constitué par le bleu de méthylène et l'hélianthine virée au rouge. Au cours de la neutralisation de l'acide chlorhydrique par la potasse, on observe donc un virage net du violet à l'incolore, comme avec un réactif incolore. La technique du dosage a été exposée en 1953 par J. NEUDORFFER (30).

Le contrôle de cette méthode a été réalisé en effectuant des dosages sur des solutions titrées de fluorure de potassium préparées en dissolvant dans de l'eau des poids connus de fluorure acide FK.FH pur. On opérait ensuite une neutralisation exacte avec de la potasse en présence de phénolphthaléine à l'ébullition. Avec des prises d'essai contenant environ 0,2 g de fluor, nous avons obtenu les résultats suivants :

Titre de préparation	Titre trouvé	Erreur relative %
0,8751 g%	0,868 g%	—0,8
0,8440 g%	0,838 g%	—0,7
0,8440 g%	0,837 g%	—0,8

Analyse de l'hexafluorure.

Les premiers dosages de fluor et de sélénium dans l'hexafluorure furent effectués par P. LEBEAU (3) en 1907 qui utilisa tout d'abord l'action du verre chauffé au rouge pour obtenir sa décomposition. Il mesurait le volume de fluorure de silicium formé. Mais une partie du gaz se trouvait retenue par le verre et se montrait difficilement récupérable au moyen de l'acide sulfurique. Aussi remplaça-t-il le verre par de la silice, ce qui lui permit en outre d'élever la température jusqu'à 1.000° C. La réaction est alors la suivante :



Mais l'auteur adopta bientôt une méthode plus précise, consistant à décomposer F_6Se par le sodammonium. Il obtenait finalement un mélange de FNa et SeNa_2 avec un peu de SeO_2Na_2 .

W. HÜCKEL (21) en 1946 utilise aussi le sodium, mais à l'état d'amylate.

Personnellement, nous nous sommes adressé à d'autres et diverses propriétés de l'hexafluorure.

L'action du mercure nous a permis au début d'avoir un moyen de contrôle de la pureté du gaz, mais non de dosage des éléments qui y sont combinés. Le métal seul réagissant par trop lentement, nous avons associé son action à celle de la soude qui intervient pour fixer les produits de décomposition. F_6Se se transforme au contact du mercure en FHg et F_4Se . La soude détruit aussitôt ce tétrafluorure en donnant du fluorure et du sélénite de sodium. Elle agit aussi sur le fluorure mercureux en le transformant en oxyde.

Pratiquement, on opère sur la cuve à mercure. On introduit dans le tube contenant F_6Se une pastille de soude ou de potasse et quelques gouttes d'eau. Par agitation, le gaz est absorbé peu à peu. On vérifie ainsi l'absence d'azote, d'oxygène, d'hydrogène. Des essais effectués avec des échantillons de F_6Se pur nous ont fourni des absorptions complètes, sans résidus gazeux. L'opération étant assez longue, on a avantage à travailler sur de petits volumes.

La méthode pourrait se prêter à un dosage du fluor et du sélénium, mais la principale difficulté réside dans l'élimination du mercure en excès et de son oxyde.

La décomposition de F_6Se a encore été obtenue à haute température, dans la flamme du chalumeau oxyhydrique. C'est une application de la méthode utilisée par J. NEUDORFFER (30) pour le dosage des fluorures gazeux, en particulier de l'hexafluorure de soufre. Le fluor est transformé en acide fluorhydrique et le sélénium en acide sélénieux. Les vapeurs sont reçues dans de la soude et l'on obtient un mélange de fluorure et de sélénite de sodium.

Le fluor est dosé volumétriquement par la méthode de RYSS et BESZMENOVA (29) et le sélénium gravimétriquement par celle de BAUER (26).

Ce procédé d'analyse, précieux dans le cas de F_2S , dont la décomposition est difficile à réaliser, se montre moins intéressant pour le dérivé sélénié correspondant, dont la réactivité chimique, bien plus importante, offre d'autres moyens de dosage plus simples et plus rapides.

Les résultats obtenus avec cette méthode sont groupés dans le tableau suivant :

Prise d'essai (0° C, 760 mm de Hg)	Fluor par molécule-gramme	Sélénium par molécule-gramme
8,40 cm ³	119 g	80,9 g
9,85 cm ³	117,8 g	77,4 g
	(Théorie : 114,0)	(Théorie : 78,96)

Dans nos premiers essais, nous avons utilisé l'action de l'iodure de potassium pour vérifier l'absence d'air dans des échantillons divers d'hexafluorure. En opérant sur la cuve à mercure, on obtient une absorption assez rapide. Voici deux mesures effectuées sur des gaz de provenance différente :

Prise d'essai : 4,85 cm ³	non absorbé : 0,02 cm ³ , soit 0,4 %
4,85 cm ³	0,01 cm ³ , soit 0,2 %

La décomposition de l'hexafluorure, au moyen d'une solution d'iodure de sodium dans l'acétone anhydre, fait correspondre, comme nous l'avons indiqué ci-dessus, 6 atomes d'iode à une molécule de F_2Se . Les détails techniques d'analyse seront indiqués au chapitre concernant l'action du fluorure sur les iodures alcalins.

Les chiffres obtenus avec deux échantillons de préparations différentes ont été les suivants :

Prise d'essai (0°C, 760 mm de Hg)	Iode libéré	Fluor par molécule- gramme	Sélénium pesé	Sélénium par molécule- gramme
34,8 cm ³	1,177 g	113,3 g	0,1224 g	78,8 g
32,7 cm ³	1,104 g	113,1 g	0,1150 g	78,8 g

Les puretés correspondantes pour F_2Se sont respectivement 99,5 et 99,4 %.

L'utilisation de solution d'iodure de sodium dans l'acétone anhydre peut être évitée en opérant avec une solution aqueuse de cet halogénure en présence d'un excès connu d'hyposulfite de sodium. En effet, en l'absence de thiosulfate, l'iode libéré réagit en milieu aqueux sur le sélénium pour l'oxyder à l'état d'acide sélénieux, d'où une perte correspondante pour le fluor. Mais en présence d'un excès d'hyposulfite, l'iode est fixé au fur et à mesure de sa formation et les résultats sont corrects. Le mode opératoire est indiqué au chapitre traitant de l'action de F_2Se sur les iodures alcalins et l'hyposulfite.

Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau suivant :

Prise d'essai (0°C. 760 mm de Hg	Iode libéré	Fluor par molécule- gramme	Pureté
7,07 cm ³	0,2402 g	113,8 g	99,8 %
6,15 cm ³	0,2072 g	112,9 g	99,0 %

CHAPITRE III

Propriétés physiques de l'Hexafluorure

SOLUBILITÉ DANS L'EAU.

D'après E. B. R. PRIDEAUX (2) « F_6Se décompose l'eau avec une extrême lenteur, s'il ne la décompose pas du tout »...

Cet auteur avait en effet constaté une légère diminution du volume gazeux, égale à 5 % environ. Mais ses observations avaient été faites en présence de mercure et l'action de hexafluorure sur ce métal pouvait à elle seule expliquer la faible absorption enregistrée.

Nous avons donc mis de l'hexafluorure en contact avec de l'eau, l'opération étant effectuée en l'absence de mercure. Nous n'avons pu noter de variation de volume appréciable. Mais la liqueur séparée du gaz en excès contenait du sélénium qu'il nous a été facile de mettre en évidence en l'additionnant de sulfite de sodium neutre et d'acide chlorhydrique; il se formait à chaud un léger précipité de sélénium amorphe rouge. Un peu d'iodure de potassium, ajouté à la même liqueur, donnait lieu à une libération d'iode, rendue évidente par la coloration bleue produite avec l'empois d'amidon. Nous savons que cette libération peut être due à l'hexafluorure lui-même. Nous en avons conclu qu'une petite quantité de gaz était passée dans la solution.

Cependant, nous avons voulu vérifier qu'il s'agissait bien là d'une solubilité et non d'une faible décomposition au contact de l'eau.

Nous avons donc cherché à extraire de la solution l'hexafluorure qu'elle contenait. Si, simultanément, la recherche du sélénium et la réaction avec l'iodure devenaient négatives, on pouvait conclure à une solubilité effective, sans intervention chimique du solvant.

Dans le cas contraire, la présence de sélénium signifierait qu'il existe en solution un composé sélénié inextractible par dégazage. L'action de l'eau sur F_6Se se traduirait alors par une hydrolyse, comme on peut l'observer lentement avec F_6Te :



Un dégazage satisfaisant est obtenu en faisant le vide au-dessus de la solution de F_6Se au moyen d'une trompe à eau. Un fin capil-

laire laisse pénétrer un peu d'air qui traverse le liquide. On réalise en somme un entraînement par courant gazeux sous pression réduite. Au bout d'une demi-heure, toute odeur d'hexafluorure a disparu et le sélénium ne peut plus être mis en évidence par le procédé indiqué ci-dessus. Parallèlement, l'iodure ne donne plus lieu à une libération d'iode.

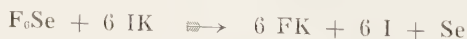
Evaluation de la solubilité dans l'eau. — Nous avons procédé par dosage volumétrique de l'iode libéré de l'iodure de potassium, en présence d'un excès connu d'hyposulfite de sodium. Nous savons que dans ces conditions la réaction est quantitative. L'excès d'hyposulfite est titré à l'iode en présence d'empois d'amidon.

Un excès d'hexafluorure est mis en contact avec de l'eau distillée bouillie sous vide et l'on abandonne plusieurs jours à la pression atmosphérique en agitant de temps à autre l'ampoule contenant le gaz et le liquide. La température est maintenue constante à $16 \pm 0,5^\circ \text{C}$. On prélève 20 cm³ de solution par transvasement et non à la pipette, car l'aspiration produirait un dégazage partiel notable. On ajoute de l'iodure de potassium, de la solution d'hyposulfite N/500 en excès, et l'on titre à l'iode N/500 en présence d'empois d'amidon. Dans ces conditions, on s'aperçoit que la fin du dosage n'est pas nette. Après l'obtention du virage au bleu de l'empois d'amidon, on observe une décoloration et l'on doit de nouveau ajouter de l'iode. Ces additions et ces décolorations successives proviennent de l'oxydation lente par l'iode du sélénium libéré dans l'action de F₆Se sur IK. On notera donc le volume d'iode introduit au moment de l'apparition de la première coloration bleue stable pendant quelques secondes, puis celui correspondant au virage stable final.

Nous avons obtenu les résultats suivants avec 20 cm³ de solution saturée d'hexafluorure :

Iode N/500 pour le premier virage	Iode N/500 au second virage	Rapport entre les deux valeurs	Solubilité de F ₆ Se
5,4 cm ³	3,6 cm ³	2/3	2,01 %
5,5 cm ³	3,7 cm ³	2/3	2,05 %

Le rapport 2/3 correspond bien à celui des 4 I utilisés pour oxyder Se et des 6 I libérés par F₆Se, suivant les réactions :



Nous conserverons pour la solubilité dans l'eau à 16°C la valeur de $2 \pm 0,05$ cm³ de gaz par litre.

Un essai de dosage identique sur une solution aqueuse ayant subi un dégazage sous vide a donné un résultat nul pour la quantité de F₆Se restée dissoute.

En résumé, l'hexafluorure de sélénium est sans action sur l'eau à la température ordinaire. Il y est légèrement soluble, à raison de 2 cm³ de gaz par litre à 16° C.

TENSION DE VAPEUR.

Au cours de la purification de l'hexafluorure par sublimation sous pression réduite, nous avons eu l'occasion de noter des valeurs de la tension de vapeur de ce composé et comme, aux basses températures surtout, les chiffres trouvés différaient quelque peu de ceux fournis par les divers auteurs, nous avons entrepris des mesures systématiques entre environ —120 et —60° C.

Nous avons opéré sur un échantillon soigneusement purifié par sublimation à —110° C sous 3 millimètres de mercure, en effectuant une condensation de la vapeur à la température de l'air liquide.

Nous avons suivi la technique indiquée par J. NEUDORFFER en 1953 (20) pour la mesure des tensions de vapeur de l'hexafluorure de soufre. En particulier, entre —125 et —78° C, le réglage de nos températures a été effectué à l'aide du dispositif cryostatique imaginé par cet auteur, basé sur le principe du four électrique à régulation thermique. Au-dessus de —78° C, cet appareil est difficilement utilisable et nous nous sommes servi d'un bain d'acétone refroidi par de l'anhydride carbonique solide réparti dans deux vases de Dewar concentriques. En maintenant dans le récipient extérieur une température un peu plus faible ou un peu plus forte que dans le vase intérieur, nous avons pu obtenir dans ce dernier un refroidissement ou un réchauffement extrêmement lent.

Le repérage des divers degrés de l'échelle thermométrique était obtenu par l'utilisation d'un couple thermo-électrique chromel-constantan étalonné à l'aide des points suivants :

Fusion de la glace	0° C
Fusion du mercure	— 38,85
Sublimation de CO ₂	— 78,5 (760 mm de Hg)
Fusion de l'éthylène	— 169,4
Ebullition de l'azote	— 195,78

Les pressions ont été mesurées en notant les différences de hauteur entre le ménisque d'un tube manométrique à mercure relié au condenseur contenant l'hexafluorure et celui d'un baromètre de même section, les deux appareils étant placés sur la même cuve. Aucun dispositif spécial n'a été utilisé pour remédier à l'attaque du métal par le gaz. Nous nous sommes contenté, au moment des mesures, de baisser le niveau de la cuve, de façon à renouveler la surface du ménisque et opérer dans une partie du verre n'ayant pas encore été en contact avec le fluorure.

Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

Température t	Température absolue T	$\frac{1}{T} \times 10^3$	Pression p	log p
—122° C	151° K	6,623	0,3 mm	1,477
—113	160	6,250	0,9	1,954
—103	170	5,882	3,2	0,505
—98	175	5,714	10,8	1,033
—95	178	5,618	14,0	1,146
—91,5	181,5	5,510	20,2	1,305
—87	186	5,376	32	1,505
—84	189	5,291	43	1,633
—79	194	5,155	65	1,813
73	200	5,000	108	2,033
—69	204	4,902	148	2,170
—66,5	206,5	4,843	174	2,240
—61	212	4,717	269	2,429

Les valeurs correspondant aux températures supérieures à —100° C sont portées sur le graphique de la fig. 3 où l'on a aussi tracé les courbes obtenues avec les relations calculées pour log p par deux groupes de chercheurs.

$$\log p = 9,2417 - \frac{1440,8}{T} \text{ a été fourni par YOST et CLAUSSEN}$$

(4) à partir de mesures effectuées entre —87,5 et —48,7° C.

$\log p = 8,614 - \frac{1303}{T}$ est donné par KLEMM et HENKEL (7)
avec des déterminations faites entre $-78,5$ et -48° C.

Nos valeurs expérimentales sont en accord au-dessus de -98° C avec la relation de YOST et CLAUSSEN. Mais aux températures plus basses, nos mesures s'avèrent plus faibles et les relations précédentes ne s'appliquent plus.

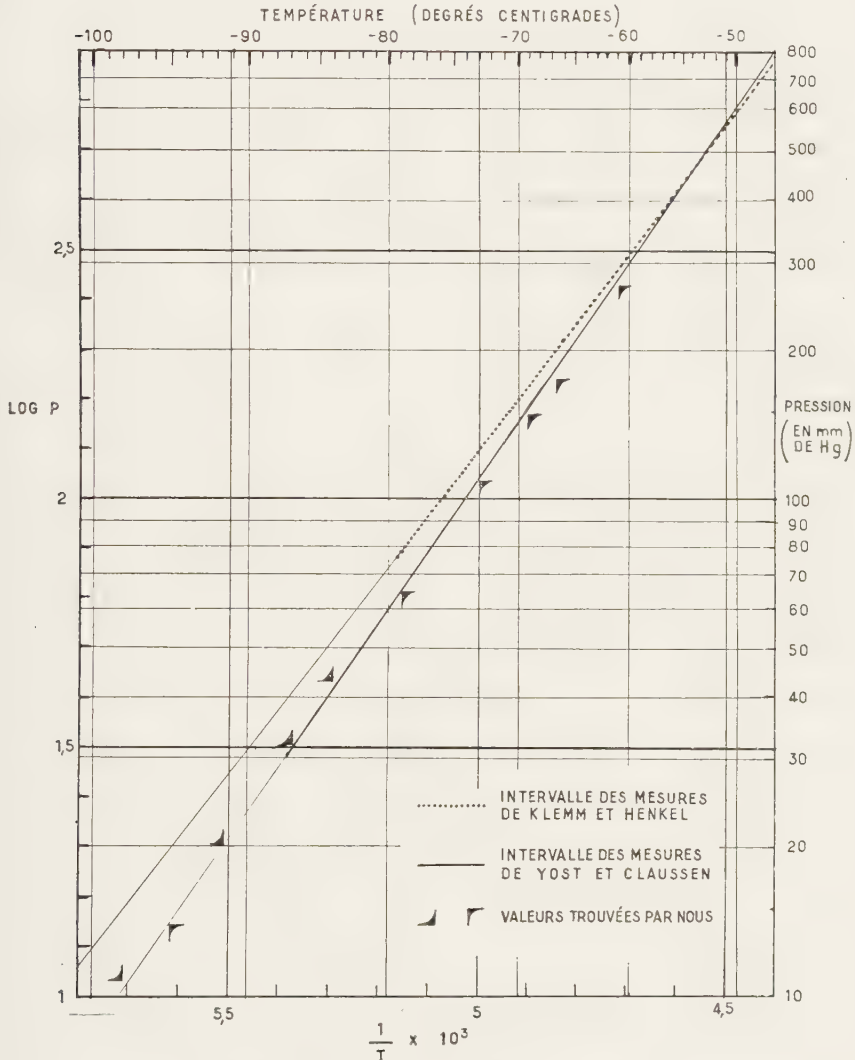


Fig. 3. — Tensions de vapeur de F_6Se

CHAPITRE IV

Action sur les éléments

Hydrogène.

On réalise un mélange d'hexafluorure et d'hydrogène dans les proportions respectives d'un et de trois volumes.

Ce mélange brûle à l'air au contact de la flamme d'un bec Bunsen en formant un dépôt de sélénium amorphe rouge, tandis que l'on peut caractériser la présence d'acide fluorhydrique après sa dissolution dans un peu d'eau. On obtient une liqueur acide qui, par addition de chlorure de calcium, donne un précipité blanc de fluorure. Pour éviter que l'oxygène de l'air puisse intervenir en favorisant la combustion, nous avons ensuite opéré par eudiométrie.

Le même mélange gazeux, soumis à une série d'étincelles électriques, laisse apparaître du sélénium au voisinage des électrodes et le volume diminue progressivement. Finalement, il reste très peu d'un gaz qui est presque complètement absorbable par l'eau. C'est de l'acide fluorhydrique, dont une partie a attaqué le verre de l'eudiomètre et l'a dépoli. L'introduction dans le liquide d'un peu de nitrate d'argent n'a pas donné de coloration noire. Il ne s'est donc pas formé d'acide sélénhydrique.

Nous avons réalisé une autre expérience avec un excès d'hydrogène :

Hexafluorure de sélénium	3,2 cm ³
Hydrogène	11,8 cm ³

On fait passer des étincelles jusqu'à l'obtention d'un volume constant, soit 4,6 cm³. L'acide fluorhydrique est éliminé par de la soude, ce qui ramène le volume à 2,2 cm³. Après addition d'un peu de sulfure de sodium pour absorber l'excès éventuel d'hexafluorure, on n'observe pas de variation de volume du résidu gazeux qui est constitué par de l'hydrogène. Nous avons pu réaliser ensuite sa combustion complète dans un excès d'oxygène. Tout le fluorure introduit a donc bien été décomposé.

Le volume d'hydrogène entré en réaction est obtenu par différence : $11,8 - 2,2 = 9,6$ cm³, soit exactement le triple de celui de l'hexafluorure.

L'addition de nitrate d'argent ne fournit pas de coloration noire, indiquant qu'il ne s'est pas formé d'acide sélénhydrique. Nous devons d'ailleurs nous y attendre, car d'une part l'hydrogène sélénié se décompose sous l'influence des étincelles électriques et d'autre part l'hexafluorure réagit sur ce gaz en le transformant en acide fluorhydrique et sélénium.

En résumé, F_6Se réagit sur l'hydrogène, sous l'influence des étincelles électriques, en produisant du gaz fluorhydrique et en libérant du sélénium sous forme amorphe. La réaction est quantitative :



MÉTALLOIDES.

Arsenic.

De l'arsenic cristallisé, d'abord lavé à l'eau de chlore, puis longuement à l'eau et séché à $100^\circ C$, a été pulvérisé et mis sous vide dans une nacelle de téflon. Après introduction d'hexafluorure, l'élément a conservé son aspect initial à la température ordinaire. Mais, en effectuant un chauffage progressif, il est entré en réaction vers $180^\circ C$ en donnant lieu à la distillation d'un liquide mobile incolore, se condensant sur les parois froides du tube. Il n'est pas apparu de fumée noirâtre, ni de dépôt de sélénium.

A l'ouverture de l'appareil, d'abondantes fumées blanches se produisirent. Après avoir sorti la nacelle, de l'eau fut introduite dans le tube pour décomposer et solubiliser le liquide distillé pendant la réaction. La liqueur obtenue contenait une très petite quantité de sélénium à l'état d'anhydride sélénieux, provenant d'une faible attaque du verre. En traitant la même solution par de l'hydrogène sulfuré, il se forma un précipité jaune abondant de sulfure d'arsenic. Après filtration, la liqueur claire restante donna un précipité de fluorure de calcium au contact de chlorure de calcium. Le distillat recueilli après la réaction était du trifluorure d'arsenic. Ce corps, liquide à la température ordinaire, se décompose en effet au contact de l'eau en donnant de l'acide arsénieux et de l'acide fluorhydrique.

Nous nous sommes demandé s'il ne s'était pas formé en même temps du pentafluorure d'arsenic gazeux. Sa décomposition par l'eau fournit aussi de l'acide fluorhydrique; mais le second élément passe à l'état d'acide arsénique qui peut facilement être identifié, après neutralisation exacte du milieu, au moyen de nitrate d'argent. Il se produit alors un précipité rouge brique d'arséniate d'argent. Nous avons vérifié qu'il suffisait d'une petite quantité de ce produit avec l'arsénite pour obtenir une teinte orangée et non pas jaune. Le précipité obtenu ci-dessus présentant une couleur jaune tout à fait identique à celle d'un témoin, nous avons pu conclure qu'il n'y avait pas eu formation notable de pentafluorure.

L'absence de sélénium sur les parois du tube nous donna à penser que celui-ci s'était combiné à l'arsenic. La poudre contenue dans la nacelle avait en effet fondu en surface en formant une croûte où il fut facile de retrouver le sélénium après dissolution dans l'acide nitrique fumant.

Ces faits sont en faveur de la formation d'un ou de plusieurs séléniures d'arsenic. Au moins quatre de ceux-ci ont été décrits, tous préparés par fusion des éléments en proportions déterminées. L'identification d'un de ces produits dans un excès d'arsenic se montrait difficile, d'autant plus que l'hétérogénéité du milieu allait à l'encontre de la production d'un séléniure défini. Nous avons cependant effectué un cliché de Rayons X avec la mince pellicule de produit fondu recueillie à la surface de l'arsenic.

Sur le spectrogramme, on observe surtout les raies caractéristiques de cet élément. On note cependant près du centre une raie supplémentaire.

Nous avons essayé de préparer le monoséléniure diarsénique SeAs_2 en fondant un mélange de proportions théoriques des deux éléments. Le cliché réalisé avec ce corps n'a donné que des anneaux diffus, ce qui indique que le produit est très mal cristallisé. Les mêmes anneaux ont été observés sur le spectrogramme où nous avons déjà caractérisé les raies de l'arsenic.

Aucune structure cristalline de séléniure d'arsenic n'est mentionnée dans la bibliographie.

En résumé, F_3Se réagit vivement sur l'arsenic vers 180°C en donnant naissance à du trifluorure d'arsenic qui se condense sur les parois froides de l'appareil en un liquide mobile incolore. Le sélénium libéré est fixé sur l'arsenic qui est en partie fondu.

Antimoine.

De l'antimoine est pulvérisé finement et placé dans une nacelle en téflon disposée au fond d'un tube. On introduit de l'hexafluorure de sélénium sec. Aucune réaction ne se produit à la température ordinaire. On chauffe doucement l'appareil au bain-marie, et, au moment où l'eau entre en ébullition, il se produit une réaction. Une fine poussière de sélénium se dépose sur les parois en même temps que des fumées blanches se condensent sous forme d'un léger enduit blanc solide.

Ce produit est soluble dans l'eau en donnant une liqueur dans laquelle l'antimoine est facilement caractérisé au moyen d'un courant d'hydrogène sulfuré. Le fluor y est aussi mis en évidence à l'état de fluorure de calcium. Nous avons donc caractérisé la présence de fluorure d'antimoine; mais il pouvait s'agir du trifluorure F_3Sb ou bien du pentafluorure F_5Sb .

La recherche de l'ion Sb^{3+} fut effectuée au moyen de l'acide molybdique. À l'ébullition, il apparaît une coloration bleue intense que l'on peut rassembler dans l'alcool amylique. La présence

de cet ion trivalent indique donc que du trifluorure a pris naissance dans la réaction.

La recherche de l'ion Sb^{5+} fut réalisée en observant son action sur l'iode de potassium : cet ion libère de l'iode, tandis que l'ion Sb^{3+} n'en donne pas. Mais cette recherche demande quelques précautions, car l'addition d'iode à une solution acide de trifluorure développe déjà une coloration jaune brun que l'on pourrait prendre pour une libération d'iode, alors qu'il s'agit probablement de la formation d'un sel double. La caractérisation finale ne sera donc possible qu'en agitant le mélange avec un peu de tétrachlorure de carbone et en laissant reposer. En présence des seuls ions Sb^{3+} , le solvant se rassemble incolore sous la couche aqueuse jaune brun. Mais si le trifluorure est mélangé à du pentafluorure, le tétrachlorure de carbone est coloré en violet par de l'iode libre. Cette recherche nous a permis de constater l'absence de pentafluorure dans les produits formés par l'action de l'hexafluorure sur l'antimoine à 100°C .

Le produit noirâtre resté dans la nacelle de téflon est lavé à l'eau et séché. Il contient un peu de sélénium libre qui est mis en évidence en l'épuisant par du sulfure de carbone. Après dissolution dans de l'acide nitrique fumant, l'analyse révèle en outre la présence d'une forte proportion d'antimoine.

Un spectrogramme de Rayons X vient confirmer ce résultat : seules les raies correspondant à ce dernier élément y sont visibles. La teinte noirâtre observée pouvait cependant faire penser à la présence d'un séléniure. S'il existe, c'est en très faible proportion.

Dans une autre expérience, nous avons fondu sous vide de l'antimoine et l'avons laissé refroidir jusqu'à 150°C environ. A ce moment, nous avons introduit de l'hexafluorure. Une réaction analogue à celle décrite précédemment s'est produite et a donné lieu à la formation des mêmes substances : F_3Sb et sélénium libre. L'antimoine était altéré en surface et nous avons pu séparer par grattage une très mince pellicule de substance noire dont nous avons fait aux Rayons X une étude spectrographique après l'avoir lavée à l'eau.

L'antimoine n'était pas visible et toutes les raies enregistrées correspondaient à celles du séléniure Se_3Sb_2 .

L'étude du cliché de poudre a montré que ce composé est du même type cristallin que le sulfure S_3Sb_2 . En utilisant les indices de ce dernier, nous avons pu déterminer les caractéristiques de la maille orthorhombique de Se_3Sb_2 . Les paramètres ainsi trouvés ont pour valeurs : $a = 11,69$; $b = 11,89$; $c = 3,93 \text{ \AA}$ « vrais », tandis que ceux connus pour la stibine sont : $a = 11,41$; $b = 11,50$; $c = 3,90 \text{ \AA}$.

Une communication toute récente (31) donne la structure cristalline de Se_3Sb_2 , avec les coordonnées suivantes : $a = 11,62 \pm 0,01$; $b = 11,77 \pm 0,01$; $c = 3,962 \pm 0,007 \text{ \AA}$.

Enfin, de l'antimoine fondu sous vide et refroidi est mis en

contact avec F_6Se . On n'observe aucune réaction à la température ordinaire. A la longue, le métalloïde acquiert une très légère teinte grise, observable lorsqu'on le compare à un échantillon préparé dans les mêmes conditions et conservé sous vide.

En résumé, F_6Se est à peu près sans action sur l'antimoine à la température ordinaire. A $100^\circ C$, on observe une réaction peu vive donnant naissance au fluorure F_3Sb et libérant du sélénium. Une partie de celui-ci peut se combiner à l'excès d'antimoine en formant du séléniure :



Silicium.

Du silicium, pulvérisé grossièrement au moment de l'expérience et disposé dans une nacelle de téflon, a été mis en contact avec F_6Se dans une ampoule préalablement desséchée dans le vide en présence d'anhydride phosphorique. Aucune action n'a été observée à froid. En chauffant ensuite progressivement, on obtint vers $250^\circ C$ une combustion vive avec l'émission d'un nuage de sélénium se déposant sur les parois. En ouvrant le récipient, on observa que l'hexafluorure avait presque complètement disparu. Par contre, on nota la présence d'une quantité importante de fluorure de silicium qui, au contact de l'eau, donna de la silice sous forme gélatineuse.

Le résidu solide étant devenu noir et l'analyse nous ayant révélé l'existence de sélénium, nous recherchâmes la présence éventuelle de séléniure Se_2Si . Ce corps réagit au contact de l'eau en dégageant de l'hydrogène sélénié. Ni le sélénium ni le silicium ne donnant cette réaction, nous avons ajouté un peu d'eau au produit resté dans la nacelle. Nous avons alors constaté l'odeur caractéristique de l'acide sélénhydrique et un papier imprégné d'une solution de nitrate d'argent a noirci aussitôt, par formation de séléniure d'argent. Du séléniure de silicium avait donc pris naissance dans la réaction.

Or F_6Se réagit déjà à $130^\circ C$ sur ce composé, selon le schéma suivant :



La formation de Se_2Si n'est explicable que par le manque d'homogénéité du milieu, certaines parties étant soustraites à l'action de F_6Se , même si celui-ci est utilisé en excès. Pour obtenir une réaction complète, il est nécessaire d'assurer mécaniquement un contact intime entre le séléniure et l'hexafluorure.

En résumé, à $250^\circ C$ F_6Se réagit sur le silicium en donnant naissance à du fluorure de silicium et en libérant le sélénium, dont une partie peut se combiner à l'excès de solide et donner du séléniure Se_2Si :



En présence d'éther : On recouvre du silicium d'une couche d'éther déshydraté sur du sodium et l'on met en présence de F_2Se . On introduit un volume suffisant de ce gaz pour saturer l'éther, dans lequel il est assez soluble. On abandonne le récipient après l'avoir fermé à la pression atmosphérique. Au bout de peu de temps, on voit se dégager des bulles gazeuses et il apparaît un dépôt rouge de sélénium. Le volume gazeux augmente et, en ouvrant l'ampoule, l'odeur caractéristique de F_2Se a disparu, faisant place à d'abondantes fumées piquantes de fluorure de silicium, accompagnées d'une pénétrante odeur d'ail. On peut aussi observer une faible coloration jaune de l'éther. La réaction a donc été la même que précédemment. La suppression dans l'appareil s'explique facilement par la correspondance de deux volumes de F_2Se à trois volumes de F_2Si .

La recherche du séléniure de silicium au moyen de l'eau a été négative. L'éther séparé du dépôt possédait une odeur alliécée et donnait avec le nitrate d'argent une coloration brune se développant progressivement. L'odeur et la faible coloration jaune de l'éther proviennent d'une action secondaire de F_2Si sur le liquide organique lui-même ou bien les impuretés qu'il peut contenir à l'état de traces.

En résumé, F_2Se en solution dans l'éther réagit à la température ordinaire sur le silicium en donnant lieu à la formation de fluorure de silicium qui se dissout partiellement dans ce solvant, tandis que du sélénium est mis en liberté.

On ne retrouve pas de séléniure de silicium :



En présence d'eau, il ne s'est produit aucune réaction visible à la température ordinaire. Le volume gazeux n'avait pas varié au bout de plusieurs jours.

MÉTAUX.

Sodium.

Un fragment de sodium est introduit dans un tube dans lequel on fait rapidement le vide. Lorsque la pression est inférieure à 2 mm de mercure, on fond le métal et le fait couler à l'autre extrémité du tube; il est alors très brillant et offre une surface dépourvue d'altération.

Après refroidissement, on introduit de l'hexafluorure de sélénium. On n'observe aucune réaction à la température ordinaire. Le tube a été scellé et conservé plusieurs mois; la surface du métal est restée toujours parfaitement brillante. On peut donc conclure à une action nulle à la température ordinaire.

Un tube scellé identique au précédent a été disposé dans une étuve dont l'atmosphère a été chauffée jusque 180° C. Un peu

avant 100° C, le métal est entré en fusion. En agitant longuement, la surface s'est progressivement recouverte d'une fine pellicule plissée, légèrement violacée. Cette réaction est devenue plus nette vers 150° C, puis l'ensemble se prit en masse, empêchant toute nouvelle agitation.

Malgré les apparences, la réaction est minime et le volume gazeux d'hexafluorure entré en combinaison n'est pas appréciable. Après destruction du sodium en excès au moyen d'alcool, l'analyse n'a révélé que des traces de fluor et de sélénium.

D'autres essais, réalisés à des températures proches de 300 et 400° C, conduisirent au même résultat.

Finalement, nous avons chauffé progressivement jusqu'aux environs de 700° C. A ce moment il se produisit en divers points de la masse grisâtre de petites étincelles jaunes, isolées. Elles devinrent plus nombreuses, puis se firent rares. Le verre se montrait assez fortement attaqué près du métal.

Après refroidissement, il restait une masse noire entourée d'auroles roses de sélénium. Un dépôt blanc s'était formé dans la partie froide du tube. A l'analyse, il se montra constitué par de l'anhydride sélénieux. Cette présence est la conséquence habituelle de l'attaque du verre par l'hexafluorure.

Après destruction du sodium résiduel au moyen d'alcool, il restait un produit noirâtre. La solution alcoolique séparée se montra à peu près exempte de fluor et de sélénium. L'addition d'eau au produit noirâtre, préalablement lavé à l'alcool et séché, laissa un résidu de même coloration, constitué par du sélénium élémentaire, tandis que prenait naissance une solution de couleur rouge foncé caractéristique des polyséléniures. La neutralisation de cette liqueur par un peu d'acide acétique confirma ce point de vue en faisant apparaître un précipité de sélénium à l'état amorphe rouge et en laissant dégager de l'hydrogène sélénié reconnaissable à son odeur, à son action sur le nitrate d'argent et à sa combustion à l'air au contact d'une flamme en la colorant en bleu intense.

Après l'élimination complète des polyséléniures et du séléniure au moyen de nitrate d'argent employé en excès, le nitrate de calcium fit apparaître un abondant précipité de fluorure gélatinieux blanc.

Nous avons ainsi mis en évidence du sélénium libre, des polyséléniures et du séléniure alcalins, du fluorure de sodium.

En résumé, à l'état solide, le sodium se montre inaltéré dans une atmosphère de F_6Se . Après la fusion du métal, il se produit une réaction superficielle qui reste minime. Au-dessus de 600° C, celle-ci devient vive et l'on observe la formation de fluorure de sodium, tandis que le sélénium est mis en liberté. Une partie de ce métalloïde peut se combiner au métal alcalin en donnant du séléniure et des polyséléniures :



Potassium.

Nous avons fondu sous vide un fragment de potassium et l'avons étalé sur les parois de l'ampoule qui le contenait, comme nous l'avions réalisé pour le sodium. Après refroidissement complet, nous avons introduit de l'hexafluorure. Nous n'observâmes aucune réaction et la surface métallique demeura très brillante jusqu'à une température voisine de 60° C. A ce moment, le potassium brûla vivement avec une flamme violacée et le brusque dégagement de chaleur provoqua la rupture de l'appareil.

La substance formée était de coloration brune et sa dissolution dans l'eau fournit une liqueur rouge dont l'analyse, conduite comme pour le produit de réaction avec le sodium, donna des résultats analogues. On observa seulement une plus faible stabilité du polyséléniure formé, qui abandonna rapidement du sélénium. Les conditions de l'expérience ne nous permirent pas d'observer de sélénium à l'état libre.

F₆Se est donc sans action sur le potassium à la température ordinaire, mais on observe une réaction très vive au moment de sa fusion, vers 63° C, provoquant la volatilisation d'une partie du métal. On constate la formation de fluorure de potassium et le sélénium libéré se combine sous forme de séléniure et de polyséléniure alcalins :



Magnésium.

Un morceau de magnésium parfaitement brillant a été chauffé progressivement dans une atmosphère d'hexafluorure de sélénium. Nous n'observâmes aucune réaction importante jusque 600° C. Le métal, presque aussi brillant qu'au début, montrait seulement à sa surface un fin revêtement blanc, indiquant ainsi une faible attaque superficielle suffisant à protéger toute la masse.

Après refroidissement complet, le volume gazeux introduit n'avait pas sensiblement varié.

Un autre essai, effectué dans les mêmes conditions avec du magnésium en poudre, conduisit aux mêmes observations. Il en fut ainsi jusqu'à 700° C, mais à ce moment le verre de l'appareil était attaqué.

F₆Se est donc sans action sur le magnésium au-dessous de 700° C, le métal paraissant protégé par le fait d'une très légère attaque superficielle.

Zinc.

Du zinc sous forme de fine limaille fut placé dans une atmosphère d'hexafluorure de sélénium. On n'observa pas de réaction notable à froid et il en fut de même en élevant progressivement la température. Mais, au voisinage du point de fusion, il se pro-

duisit une incandescence en plusieurs points de la poudre métallique qui prit alors une teinte jaune-verdâtre, tandis que l'on observait la formation d'un dépôt de sélénium sur les parois froides du tube.

Réduit en poudre, le résidu solide donnait au contact d'acide sulfurique un dégagement de gaz fluorhydrique caractérisé par son action sur le verre. Ce même produit d'autre part se montrait insoluble dans l'eau pure, mais se trouvait solubilisé en partie par une solution ammoniacale. Après plusieurs lavages, le produit restant ne donnait plus de dégagement d'acide fluorhydrique au contact de l'acide sulfurique. Par contre les liqueurs, neutralisées par de l'acide chlorhydrique et traitées par du chlorure de calcium, donnaient un précipité de fluorure de calcium. Le zinc pouvait aussi être mis en évidence à l'état de sulfure blanc insoluble. L'eau ammoniacale a donc extrait le fluor et du zinc sous forme de fluorure de zinc.

Il nous restait à mettre en évidence le séléniure probablement formé, la couleur jaune de cette substance étant sans doute la cause de la teinte vert-jaune du produit analysé. Mais il devait encore s'y trouver un peu de zinc et de sélénium. Nous enlevâmes la majeure partie de la poudre métallique en effectuant une lévigation avec de l'eau. La substance jaune légère restait longtemps en suspension, tandis que le zinc se rassemblait au fond du récipient. Le produit ainsi traité présentait à la fin une teinte jaune vif.

Un spectrogramme de Rayons X y mit en évidence la présence des raies caractéristiques du séléniure SeZn ; mais l'on y releva aussi très nettement celles du zinc, montrant ainsi que tout le métal n'avait pas été éliminé.

Le cliché de poudre présente, dans la répartition de ses raies, une analogie avec celle de la wurtzite SZn . En utilisant les indices de ce sulfure, il nous a été possible de calculer les paramètres de la maille hexagonale de SeZn : $a = 4,012 \pm 0,005$ et $c = 6,573 \pm 0,007 \text{ \AA}$ « vrais ». Pour le sulfure, les valeurs connues sont : $a = 3,817$ et $c = 6,245 \text{ \AA}$.

Le produit résultant de la réaction contient donc un mélange de fluorure et de séléniure de zinc.

Dans un autre essai, nous avons fondu le métal sous vide et l'avons étalé sur le tube, de façon à obtenir une surface neuve brillante. Après refroidissement complet, l'introduction d'hexafluorure ne provoqua aucun ternissement. En chauffant ensuite progressivement, on n'observa pas de réaction importante, même après fusion du zinc. Ce n'est qu'à une température nettement plus élevée, vers 700°C , que le métal commença à jaunir un peu en surface; à ce moment, il y avait une attaque simultanée du verre.

En présence d'eau, on observe une altération et au bout de quelques jours le métal devient rouge. Par la suite, la réaction n'évolue plus; celle-ci a été très superficielle et le fin revêtement obtenu n'a pas été suffisamment important pour permettre une

analyse. Nous savons seulement qu'il contient du sélénium, mis en évidence après l'attaque de la surface avec un peu d'acide nitrique.

En résumé, F_6Se se montre sans action sur le zinc à la température ordinaire. Si le métal est divisé, il se produit, au voisinage de son point de fusion, une réaction vive donnant naissance à du fluorure de zinc, tandis que le sélénium mis en liberté se combine en partie au métal en excès sous forme de séléniure de zinc jaune.



Mercure.

Tous les auteurs étudiant l'hexafluorure de sélénium ont signalé l'attaque de ce métal au contact de cet halogénure gazeux. A. A. BANKS et A. J. RUDGE (6) en 1953 précisent qu'il se forme du fluorure mercurieux.

L'attaque du mercure est nette et facile à observer : le métal perd son éclat et adhère aux parois des récipients. Nous rencontrâmes beaucoup de difficultés dans l'étude du phénomène, car tout de suite nous avons reconnu l'influence favorisante de plusieurs facteurs secondaires expérimentaux, tels que la présence de petites quantités d'eau et la nature de la paroi des récipients, dont il était nécessaire de déterminer d'abord la part qui leur revenait dans la réaction.

L'influence de l'humidité a été étudiée en agitant du mercure avec de l'hexafluorure saturé de vapeur d'eau. L'attaque est bien plus importante qu'avec le gaz sec. On obtient un produit pulvérulent noir qui retient du mercure finement divisé. Nous avons ainsi été amené à penser que des traces d'eau pouvaient avoir une action prépondérante. Aussi nous nous sommes ensuite efforcé de dessécher l'hexafluorure aussi parfaitement que possible, en le maintenant plusieurs mois en présence d'anhydride phosphorique. Au contact d'un tel gaz, le mercure se montre encore altéré. Si le métal n'est pas agité, la réaction se limite à une mince couche superficielle en formant une pellicule grisâtre qui donne au mercure un aspect terne. Par agitation, la réaction prend de l'ampleur et un produit pulvérulent se sépare. L'attaque s'observe encore si l'on essaie d'extraire le gaz soigneusement desséché à l'aide d'une trompe à mercure à chute capillaire. On constate aussitôt une modification du régime; le mercure n'arrive plus à former un chapelet de gouttes et bientôt le capillaire est complètement bouché. Il en est de même si le gaz à extraire est condensé aux environs de $-100^\circ C$, la pression d'extraction étant alors voisine de 10 mm de mercure. La persistance de la réaction, en dépit de ces conditions extrêmes de dessiccation, nous amène donc à écarter l'influence de l'humidité comme agent déterminant du phénomène. Nous retiendrons seulement que celui-ci est plus intense en présence de vapeur d'eau.

On constate aisément que tous les récipients en verre ayant contenu quelque temps de l'hexafluorure en présence de mercure offrent à leur intérieur des zones de dépolissage net. Cette attaque se montre plus importante au voisinage des angles de raccordement de la paroi et de la surface du métal, lorsque celui-ci est resté longtemps immobile. Par contre, le verre demeure intact aux endroits où il est directement en contact avec le liquide.

On observe encore cette intervention du verre en extrayant F_6Se à l'aide d'une trompe à mercure. Après nettoyage, on constate que l'intérieur du tube capillaire est dépoli.

Nous avons essayé de revêtir le verre avec de la paraffine. Mais celle-ci n'est pas dépourvue d'action vis-à-vis de F_6Se : au bout de plusieurs semaines, elle prend une teinte légèrement rouge et nous avons pu y caractériser le sélénium.

Nous avons par la suite utilisé deux substances qui se montrent inaltérées en présence de mercure et d'hexafluorure; ce sont des résines polyfluorées de synthèse, téflon et hostaflon (ou kel-F).

Action de F_6Se sur le mercure en l'absence d'humidité. Un tube en hostaflon est rempli aux $4/5$ sur la cuve à mercure avec de l'hexafluorure de sélénium sec. On ferme le récipient avec un bouchon de même substance et on fixe tout l'appareil à un agitateur mécanique. Le métal est mélangé vigoureusement avec le gaz pendant deux heures à l'obscurité.

En reportant le tube sur la cuve à mercure, et en enlevant le bouchon, on observe une ascension du liquide et l'on constate que la majeure partie de l'hexafluorure a disparu. En vidant le récipient de son contenu, on observe des fumées blanches et une odeur piquante, surtout au voisinage de la substance pulvérulente gris-jaune qui souille le mercure.

Un autre tube est agité dans les mêmes conditions que ci-dessus, puis on y laisse entrer de l'air sec et l'on vide la plus grande partie du mercure, en retenant toutefois la substance pulvérulente formée. On introduit quelques centimètres cubes d'éther anhydre que l'on agite avec les produits formés et l'on filtre la solution obtenue sur un petit tampon de coton de téflon.

Une portion de la solution éthérée est mise en contact avec de l'eau. On constate que celle-ci s'est chargée d'ions F^- au précipité blanc qu'elle forme lorsqu'on l'additionne de chlorure de calcium. Du sélénium est aussi présent sous forme oxydée soluble qu'un courant de SO_2 sépare à l'état élémentaire amorphe. La recherche du mercure au moyen de l'hydrogène sulfuré y est négative.

Une autre partie de la solution éthérée est traitée par une solution de bromure de bismuth à 10 % dans le même solvant. On observe l'apparition d'un précipité blanc de fluorure de bismuth, tandis que la liqueur se colore en brun orangé. Après évaporation de cette solution orangée, on obtient un résidu rouge de bromure de sélénium. C'est là une réaction caractéristique du tétrafluorure F_4Se : ce produit est passé en solution dans l'éther.

On effectue plusieurs lavages à l'éther anhydre du résidu pulvérent, de façon à éliminer complètement le tétrafluorure qu'il retient, ce dont on s'assure en recherchant le sélénium sur les produits de lavage éthérés. La poudre séchée contient encore du mercure libre que l'on élimine le plus possible par des triturations et des compressions successives. Le produit jaunâtre obtenu dégage du gaz fluorhydrique au contact de l'acide sulfurique et la recherche du sélénium après dissolution dans l'acide nitrique est négative. D'autre part, la même substance libre au contact de l'eau des ions F^- et des ions Hg^+ . Nous sommes donc en présence de fluorure mercurieux. A la lumière, le produit jaunâtre devient noir en surface, par libération de mercure, selon la réaction de décomposition :



La caractérisation de F_2Se et FHg nous permet d'écrire :



C'est cette transformation de l'hexafluorure qui a lieu dans le capillaire d'une trompe à chute de mercure lorsqu'on extrait ce gaz. La présence de F_2Se peut directement être mise en évidence en bas de la trompe en faisant barbotter les gaz dans une solution éthérée de bromure de bismuth qui prend alors une légère teinte orange accompagnée d'un précipité blanc de F_2Bi . Il est nécessaire de ménager un déversoir pour le mercure, de façon à empêcher que le métal arrive directement en contact avec la solution de $BrBi$ avec laquelle il réagit. Le dépolissage du capillaire est attribuable à l'action du tétrafluorure. Son action sur le verre, habituellement très faible à la température ordinaire, semble ici un peu plus intense, peut-être à cause de l'état naissant du tétrafluorure.

L'action de F_2Se sur le mercure est plus rapide en présence d'éther anhydre, dans lequel le gaz est assez soluble, soit 3 à 4 volumes pour un de solvant. On obtient un précipité gris constitué par un mélange de FHg et Hg , tandis que l'éther séparé renferme en dissolution du tétrafluorure.

Nous avons effectué un essai quantitatif suivi d'un dosage du sélénium passé en solution. On peut opérer dans le verre. Le volume de F_2Se utilisé, ramené aux conditions normales, était de 86,6 cm³, ceux de l'éther anhydre et du mercure respectivement de 39,2 cm³ et 5 cm³. On introduit dans une ampoule le métal avec d'abord seulement la moitié de l'éther, puis le gaz et enfin le restant du solvant, de telle sorte que l'ampoule soit presque complètement pleine de liquide. Après une agitation énergique, on laisse décanter une nuit. Le lendemain, 20 cm³ de la liqueur éthérée limpide sont prélevés et mélangés avec 50 cm³ d'eau. L'éther est chassé au bain-marie; on ajoute 10 cm³ d'acide chlorhydrique pur et l'on filtre sur une plaque en verre poreux. On porte à 100° C au bain-marie et l'on verse 5 cm³ de solution saturée de sulfite de sodium neutre pour précipiter le sélénium.

On a trouvé 0,1577 g de cet élément pour 20 cm³ de solution prélevée, soit $\frac{0,1577 \times 39,2}{20} = 0,3091$ g pour l'ensemble de la réaction. Le sélénium correspondant à une molécule de F₆Se représente donc une masse de $\frac{0,3091 \times 22.400}{86,6} = 79,9$ g, la valeur théorique pour l'halogénure étant de 78,9 g.

Le produit pulvérulent gris, séparé et lavé à l'éther, se montre constitué par du fluorure de mercure. Il noircit à la lumière. La recherche du sélénium y est négative.

Tout le sélénium de l'hexafluorure est donc passé dans l'éther à l'état de F₆Se.

En fait, cette assertion n'est pas rigoureuse, car le tétrafluorure formé n'est pas dépourvu d'action sur le mercure à la température ordinaire, en présence d'éther ou non. L'éther, à l'intérieur duquel F₆Se et Hg ont réagi, aussi bien que celui qui a servi à laver le tube où les deux produits ont été seuls en contact, laisse voir en son sein un fin précipité blanc, très lent, nous l'avons dit, à se sédimenter, alors que le mélange de F₄Hg et Hg tombe rapidement au fond du récipient. Cette petite quantité de produit blanc séparée, lavée et séchée, contient à la fois F, Se et Hg. Elle présente les caractères décrits par R. D. PEACOCK (32) en 1953 pour la substance qu'il a obtenue dans l'action de F₆Se sur le mercure et pour laquelle il donne la formule F₄SeHg.

Une partie du tétrafluorure formé commence donc déjà à se combiner au mercure en excès.

En élevant la température, l'activité de l'hexafluorure augmente, mais reste une action superficielle.

Nous avons chauffé du mercure, versé dans une nacelle de téflon, en présence d'une atmosphère de F₆Se. Jusqu'à 250° C, la réaction reste lente. Un manipulateur en téflon, actionné de l'extérieur, permettait de renouveler la surface du métal. Après trois heures de chauffage, il s'était formé dans la nacelle, à proximité du métal, des cristaux jaune vif très nets de fluorure mercurieux. Au microscope, ils offraient l'aspect de prismes allongés, à base approximativement carrée, de plusieurs dixièmes de millimètres de côté.

Si l'on opère dans du verre, on observe vers 200° C une réaction rapide : il apparaît brusquement à la surface du mercure un feutrage cristallin blanc à aspect cotonneux qui peut atteindre en quelques minutes une épaisseur de plusieurs centimètres. Le verre est fortement attaqué et l'on observe la présence d'une quantité importante de fluorure de silicium. Cette action sur le verre à cette température ne peut être due à l'hexafluorure, mais bien plutôt à une production de tétrafluorure, qui est alors gazeux. Le sélénium se fixe sur les bases alcalines du verre en for-

mant des sélénites, que l'on peut mettre en évidence in situ au moyen d'anhydride sulfureux, après avoir vidé le récipient. La zone de la paroi recouverte par le mercure a été épargnée par l'attaque.

La réaction est donc identique à celle observée à la température ordinaire.

L'analyse du feutrage blanc révèle la présence de F, Se et Hg. La teinte grisâtre, puis noire, rapidement prise par ce produit à la lumière montre qu'il doit contenir du fluorure FHg. Il possède, comme le sélénite mercurieux, la propriété de donner au contact de ClH une coloration rouge due à une libération de sélénium. Mais la présence de l'oxygène dans le sélénite est ici difficilement explicable. Nous croyons plutôt qu'il s'agit du composé F_2SeHg , dont nous avons déjà parlé, obtenu par R. D. PEACOCK (32) dans l'action de F_2Se sur Hg à $106^\circ C$, car ce corps donne aussi une coloration rouge immédiate au contact de l'acide chlorhydrique.

En résumé, F_2Se attaque le mercure à la température ordinaire en donnant lieu à la formation de fluorure mercurieux et de tétrafluorure de sélénium. Par chauffage, la réaction devient plus rapide. On peut observer une action secondaire du tétrafluorure sur le mercure en excès :



Action du mercure en présence d'eau. — Dans un tube d'hos-tafion, on introduit deux volumes de F_2Se et 1 volume d'eau, puis un globule de mercure, de façon à ce que le gaz fluoré soit en excès par rapport au métal. Par agitation, il se forme un précipité noirâtre, puis gris et à la fin blanc. Le contact est prolongé une journée, de façon à transformer tout le mercure.

On vide le récipient et sépare par décantation la liqueur limpide. Ce liquide est très acide et possède un pH voisin de 1. L'addition d'un peu de chlorure de calcium y provoque l'apparition d'un précipité abondant de fluorure de calcium.

La recherche du sélénium et du mercure y est négative. Nous sommes donc en présence d'une solution d'acide fluorhydrique.

Le précipité blanc est lavé à l'eau à plusieurs reprises et séché. Après dissolution dans l'acide nitrique, on obtient une liqueur contenant du mercure et du sélénium.

Au contact d'acide chlorhydrique, le produit blanc prend une coloration rouge immédiate due à une libération de sélénium, tandis qu'en présence de soude la teinte vire au noir. Nous savons que ces deux réactions sont caractéristiques du sélénite mercurieux.

Enfin, par fusion, la même substance forme un verre de couleur jaune analogue à ceux obtenus dans les mêmes conditions avec SeO_2Hg_2 .

La présence d'acide fluorhydrique et de sélénite mercureux s'explique facilement par l'action de l'hexafluorure sur le mercure envisagée ci-dessus. Le tétrafluorure, instable en milieu aqueux, donne FH et SeO_3H_2 , puis une double décomposition a lieu entre ce dernier acide et le fluorure mercureux :



Si l'on opère dans un récipient en verre, on observe une attaque de la paroi par l'acide fluorhydrique formé, conduisant à la production de fluosilicates alcalins et de silice. L'acidité de la liqueur est en effet bien moins forte.

L'action est encore plus rapide si l'on opère en présence d'une solution de soude, qui fixe les acides formés. On obtient un précipité noir volumineux retenant beaucoup de mercure sous forme très divisée. Ce précipité est lavé à plusieurs reprises et séché. La recherche du sélénium après dissolution dans l'acide nitrique s'y est montrée négative. Par chauffage progressif dans un petit tube à essai, on observe une distillation de mercure et la formation d'un résidu jaune à froid d'oxyde OHg. Une pyrogénéation plus poussée conduit à une décomposition complète du produit en donnant lieu à un dégagement d'oxygène et à une nouvelle libération de mercure. La substance essayée est donc constituée par un mélange de mercure et d'oxyde, probablement mercureux.

Sur la liqueur sodique filtrée après neutralisation, on effectue les recherches du fluor et du sélénium : elles sont toutes deux positives. La réaction est donc analogue à celle observée en présence d'eau. Elle est seulement accompagnée de la double décomposition entre les sels mercureux et la soude. Elle peut se formuler ainsi :



En résumé, F_6Se réagit sur le mercure en présence d'eau à la température ordinaire en donnant naissance à de l'acide fluorhydrique. Le sélénium oxydé s'unit au mercure sous forme de sélénite mercureux :



Étain.

Le contact d'hexafluorure de sélénium avec de la tournure d'étain récemment préparée produit à froid un léger ternissement du métal. Cette altération se développe progressivement quand on élève la température jusqu'à 210° C, un peu avant la fusion. La réaction reste localisée aux couches superficielles du solide et forme une pellicule protectrice noirâtre, empêchant une

attaque plus profonde. En continuant de chauffer, on provoque la fusion de l'étain. Il se produit alors une réaction vive, accompagnée d'une fumée noirâtre et un enduit pulvérulent de sélénium amorphe rouge se dépose sur les parois froides de l'appareil. De plus, tout l'intérieur est tapissé d'une mince couche de substance jaune, de teinte plus pâle à froid. En ouvrant le récipient, cette substance vire au rouge en donnant naissance à du sélénium libre et l'on constate la présence d'un peu de fluorure de silicium.

C'est l'humidité qui intervient dans ce changement de couleur, car si l'on met la substance jaune au contact de l'eau, le rougissement est intense et immédiat. En séparant le précipité de sélénium formé dans cette action, il reste une liqueur incolore qui, traitée par de l'hydrogène sulfuré, donne un précipité brun puis noir de sulfure stanneux. Lorsque tout l'étain est éliminé sous cette forme, on ajoute à la liquer claire du chlorure de calcium qui produit un précipité de fluorure alcalino-terreux. Nous avons donc dans la substance jaune : sélénium, étain et fluor, le premier métalloïde se séparant en présence d'eau. Pour expliquer ces faits, nous avons admis la présence de deux substances qui réagissaient l'une sur l'autre en se solubilisant dans l'eau. Les sels stanneux ayant la propriété de réduire l'anhydride sélénieux en précipitant du sélénium, nous avons été conduit à envisager l'existence dans la substance jaune de fluorure stanneux et d'anhydride sélénieux.

Mais il fallait préciser l'origine de l'oxygène contenu dans cet anhydride. Nous avons pensé à l'attaque possible du verre et avons remarqué en effet des zones de dépolissage au voisinage des morceaux de métal. Nous avons alors réalisé une nouvelle expérience en disposant celui-ci dans une cupule de téflon et en le fondant sous vide avant d'introduire l'hexafluorure, ceci afin de réduire le temps de contact avec le verre. Il s'est produit une combustion rapide accompagnée d'un dégagement de chaleur et d'une fumée noirâtre déposant un peu de sélénium sur les parois. Mais le dépôt jaune fit place cette fois à un fin revêtement blanc.

Après ouverture, on nota une faible odeur d'hexafluorure et l'on ne put mettre en évidence la présence de fluorure de silicium. Le dépôt blanc est soluble dans l'eau sans donner lieu à une libération de sélénium. Dans la solution formée, l'analyse révèle la présence de fluor et d'étain bivalent. Ce dépôt blanc est donc du fluorure stanneux volatilisé au cours de la réaction. A la partie la plus froide de l'ampoule, nous pûmes trouver une très petite quantité d'anhydride sélénieux, d'ailleurs exempte de fluorure stanneux.

L'ampoule, lavée et séchée, ne montrait pas trace d'attaque.

Le téflon avait été quelque peu endommagé par le dégagement de chaleur et un produit gris s'y trouvait adhérent, ainsi qu'à la surface du globule d'étain fondu.

La poudre grise détachée du métal laissait après plusieurs lavages à l'eau un résidu noir insoluble, tandis qu'une quantité im-

portante de fluorure stanneux était solubilisée. Après filtration, l'étain fut complètement séparé de la solution à l'état de sulfure stanneux au moyen d'hydrogène sulfuré, en présence d'acétate de sodium, de façon à détruire l'acide fluostanneux éventuellement formé au contact de l'acide fluorhydrique. La liqueur ainsi débarrassée de l'étain donna au contact de chlorure de calcium un abondant précipité blanc de fluorure de calcium.

La poudre grise contient donc du fluorure stanneux facilement soluble dans l'eau.

Le résidu noir, privé de F_2Sn par des lavages répétés, fut séché et traité par du sulfure de carbone. Une petite quantité de sélénium libre est ainsi extraite.

Ce produit noir donne aux Rayons X un spectre dont la disposition et l'intensité des raies sont tout à fait identiques à celles du séléniure stanneux $SeSn$ pur préparé par union directe des éléments.

L'étude du spectrogramme de poudre montre une analogie de structure avec le sulfure SSn , ce qui permet de conclure qu'ils sont probablement du même type cristallin.

Le produit gris resté dans la cupule de téflon est donc constitué par un mélange de fluorure stanneux, de séléniure stanneux et de sélénium libre.

En résumé, F_2Se attaque l'étain à la température ordinaire; la réaction devient vive après la fusion du métal. Il y a formation de fluorure stanneux et libération de sélénium qui se combine en partie à l'étain en donnant du séléniure stanneux. Du fluorure et du séléniure, mélangés à un peu de sélénium, restent adhérents au métal.



Plomb.

En l'absence d'humidité. De la tournure de plomb récemment préparée, brillante, est introduite dans une ampoule et conservée sous vide pendant quelque temps, en présence d'anhydride phosphorique. On introduit alors de l'hexafluorure de sélénium. Le métal reste brillant et il en de même lorsqu'on élève la température par chauffage progressif.

Vers 140-150° C, on observe un noircissement rapide et l'apparition d'une faible lueur. On cesse le chauffage et la réaction se poursuit avec dégagement de chaleur et production d'une fumée noirâtre. Vers la fin, un anneau de substance blanche s'est formé sur les parois de l'ampoule.

Après refroidissement, on note à l'intérieur de l'appareil une dépression importante et une faible odeur piquante de fluorure de silicium que l'on peut caractériser par son action sur l'eau.

Les morceaux de plomb sont recouverts d'un produit grisâtre accompagné d'une poussière noire également présente sur les parois du récipient.

Dans la poussière noire, on observe des points rougeâtres qui permettent d'envisager la présence de sélénium libre. Celui-ci en effet peut être mis en évidence en l'extrayant au moyen de sulfure de carbone.

Le fluor peut y être caractérisé en traitant par de l'acide sulfurique qui produit un dégagement de gaz fluorhydrique reconnaissable à son action sur le verre.

Enfin, agitée avec de l'eau, la poudre fournit après filtration une liqueur incolore qui, additionnée d'iodure ou de chromate de potassium, fournit un précipité jaune d'iodure ou de chromate de plomb.

L'analyse du produit gris détaché du plomb révèle de la même façon des quantités importantes de fluor et de plomb. Le sélénium y est mis en évidence par SO_2 après avoir dissous la substance dans de l'acide nitrique fumant et éliminé l'excès d'acide à 100°C .

En faisant bouillir un peu d'eau au contact d'un copeau de métal altéré par la réaction, on obtient une liqueur incolore contenant seulement en solution du fluor et du plomb. Le fluor est caractérisé à l'état de fluorure de calcium, après élimination du plomb au moyen d'un léger excès d'iodure de potassium. Du fluorure de plomb F_2Pb est donc entré en solution, grâce à sa légère solubilité dans l'eau.

Il restait à préciser si le sélénium était libre ou bien à l'état de séléniure de plomb, ou bien encore sous les deux formes réunies. Nous essayâmes d'abord d'éliminer la totalité du fluorure de plomb par des lavages répétés à l'eau, mais sans succès au bout de dix opérations. De même, des lavages au sulfure de carbone ne s'avéraient pas commodes, car cet élément y est peu soluble et il aurait fallu multiplier les traitements.

Nous avons envisagé deux manières de séparer Se de SePb : soit en le distillant sous vide, soit en effectuant sa solubilisation dans de la lessive de soude bouillante, par transformation en polyséléniure alcalin. Le premier procédé nous a permis de purifier un échantillon de SePb brut, obtenu par union directe des éléments. Dans le vide réalisé par une pompe à vapeur de mercure, on obtient une distillation suffisamment rapide du sélénium en excès en portant le mélange à une température supérieure à 300°C . La présence de F_2Pb ne semble pas gênante, celui-ci ne réagissant avec le verre qu'à une température supérieure.

Le second procédé a été expérimenté en effectuant les essais suivants : par contact d'une minute avec un excès d'une lessive de soude bouillante, on observe la dissolution complète d'une prise d'essai de sélénium, tandis que l'on constate l'apparition d'une couleur rouge foncé due à la formation de polyséléniure de sodium. Par contre, une ébullition prolongée de lessive de soude

en présence de SePb ne provoque la solubilisation ni du sélénium, ni du plomb.

Mais la lessive de soude bouillante n'est pas sans action sur le fluorure de plomb : on observe un noircissement et une partie du produit passe en solution. Si on ajoute alors du polyséléniure alcalin, un précipité noir de séléniure de plomb apparaît.

On obtient donc une séparation correcte de Se et SePb par ce procédé, à condition d'avoir au préalable complètement éliminé F_2Pb .

Nous avons choisi ce second procédé qui évite le traitement calorifique à 300°C et permet de mieux suivre l'élimination du sélénium, en observant dans les filtrats alcalins de lavage la disparition progressive de la couleur noire fournie par l'addition d'une solution acétique d'acétate de plomb.

L'élimination préalable de F_2Pb peut aisément se réaliser en traitant le mélange par une solution concentrée d'iodure de potassium; il se forme des sels doubles conduisant à une solubilisation de l'iodure de plomb jaune d'abord formé. Celui-ci s'insolubilise de nouveau si le milieu vient à être suffisamment dilué. Mais l'élimination de l'iodure est encore plus importante si l'on traite ensuite par une solution acétonique d'iodure de sodium. Il se forme I_2Pb (K , Na), 2OH_2 , qui colore l'acétone en jaune vif et permet en outre de suivre aisément l'élimination du fluorure de plomb. On obtient rapidement la séparation totale de F_2Pb en utilisant alternativement l'iodure de potassium, l'iodure de sodium acétonique, puis en lavant à l'acétone pure. On se rend compte de la fin de l'élimination au fait que l'acétone ne se colore plus et que le filtrat ne donne plus de louche par forte dilution avec de l'eau. A ce moment, on effectue encore plusieurs lavages à l'eau bouillante pour extraire les dernières traces de fluorure ou d'iodure.

Finalement, d'un mélange de F_2Pb , SePb et Se , nous avons pu isoler complètement le séléniure en enlevant d'abord F_2Pb par IK et INa acétonique, puis en dissolvant le sélénium par de la lessive de soude bouillante et des lavages répétés à l'eau. Toutes ces actions se réalisent commodément en opérant dans des récipients munis de plaques filtrantes en verre fritté.

L'analyse de la poudre noire, réalisée par ce procédé, a donné, après l'élimination de F_2Pb et d'une quantité importante de sélénium libre, un résidu très finement pulvérulent noir qui a révélé par son spectrogramme de Rayons X une structure cristalline identique à celle du séléniure de plomb pur préparé par union directe des éléments.

La détermination de cette structure a été faite d'après les spectrogrammes de poudre. Pour les mesures, nous avons effectué un étalonnage des raies par rapport à celles du chlorure de sodium.

La maille du séléniure de plomb SePb est un cube à faces centrées dont la mesure de l'arête nous a donné $a = 6,124 + 0,006 \text{ \AA}$

« vrais », tandis que la valeur fournie par OLSHAUSEN (33), RAMSDELL (34) et GOLDSCHMIDT (35) en 1925 et 1926 est de 6,14 Å.

L'analyse de la poudre grise a été conduite de la même façon. Ce produit contient une grande quantité de fluorure de plomb, mais la soude n'entraîne que des traces de sélénium. Le résidu gris, assez abondant, est constitué encore par du séléniure de plomb.

En définitive, l'action de F_6Se sur le plomb fournit à 150° C un mélange de fluorure et de séléniure de plomb à la surface du métal, et, d'autre part, une vapeur constituée par du sélénium qui ne s'est pas combiné et a entraîné un peu de F_2Pb et $SePb$.

L'anneau blanc observé était constitué par de l'anhydride sélénieux provenant d'une très faible attaque du verre.

Nous n'avons pas observé à la température ordinaire de ternissement du plomb au bout de plusieurs heures, et même d'une journée; mais quelques jours plus tard, nous avons constaté un noircissement en certains points, puis tout le plomb se recouvrit d'une couche noire ou bleutée.

Nous avons été amené à penser que le plomb commençait déjà à s'altérer en surface au contact de l'air pendant la préparation de la tournure en formant une pellicule protectrice rendant l'action de F_6Se plus difficile.

C'est pourquoi, dans une autre expérience, nous avons fondu du plomb sous vide en présence d'anhydride phosphorique et avons étalé le métal brillant sur les parois. Après refroidissement complet, nous avons rempli le récipient d'hexafluorure. Aussitôt, le plomb a noirci ou s'est couvert d'une pellicule de produit bleuté. Nous pouvons donc en déduire que F_6Se réagit déjà sur le plomb à la température ordinaire.

La réaction vive que nous avons observée vers 150° C peut s'écrire :



Comme le séléniure est déjà vivement attaqué à la température ordinaire par l'hexafluorure, sa présence dans une réaction réalisée à 150° C ne serait pas explicable, si ce n'est par le fait que F_6Se n'avait pas été utilisé en excès et que l'hétérogénéité du milieu dissimulait de petites quantités de $SePb$ à l'action du gaz.

En utilisant du plomb sous forme de fine limaille, nous avons obtenu à 150° C un mélange que nous avons pulvérisé et traité de nouveau à la même température. Après plusieurs opérations, le résidu était constitué par du fluorure de plomb et du sélénium libre. La réaction (I) rend compte de cette action complète de F_6Se sur le plomb à 150° C.

La teinte noire que prenait le plomb en dessous de cette température paraissait attribuable à $SePb$, et cependant, comme nous

l'avons dit, ce composé est déjà rapidement attaquant par l'hexafluorure. Nous avons alors pensé à sa protection à la surface du métal par le fluorure de plomb qui se forme en même temps.

Nous avons traité de la limaille de plomb fine par F_6Se . Après noircissement à la température ordinaire, nous avons pulvérisé le produit qui redevint clair et à éclat métallique, puis l'avons remis en contact avec le gaz. Après trois traitements à froid, la poudre s'échauffa et il se produisit une combustion vive accompagnée d'une libération de sélénium.

C'est donc la présence de $SePb$, formé à la température ordinaire et libéré physiquement par la trituration, qui a déclenché la réaction.

Nous avons cherché à savoir s'il existait du sélénium libre dans le produit obtenu à froid. Pour cela, nous avons opéré comme ci-dessus, par des traitements successifs suivis de pulvérisations, mais en évitant tout échauffement spontané du mélange. Ce résultat était obtenu en utilisant un hexafluorure de plus en plus dilué dans de l'azote au fur et à mesure que la proportion de $SePb$ augmentait et aussi en refroidissant l'appareil avec de l'eau.

Le produit noir obtenu avait l'aspect du séléniure de plomb. La recherche du sélénium libre y fut faite par dissolution au moyen d'iodure de méthylène, dans lequel cet élément est soluble à raison de 1,3% à 12° C. Nous avons conduit en même temps trois essais :

1^{er} essai : Se amorphe + $SePb$,

2^e essai : $SePb$ pur,

3^e essai : produit noir obtenu à froid avec F_6Se et Pb .

Une quantité égale de ces produits est traitée par 5 cm³ de solvant et laissée en contact une nuit. Après filtration et évaporation, les résidus ont été dissous dans de l'acide nitrique fumant. La recherche du sélénium, faite au moyen du gaz sulfureux, a donné les résultats suivants :

1^{er} essai : abondant précipité de Se ,

2^e essai : pas de précipité,

3^e essai : pas de précipité.

Il ne s'est donc pas formé de sélénium dans l'action de F_6Se sur le plomb à la température ordinaire, ce qu'exprime la réaction (II).

En résumé, F_6Se attaque le plomb à la température ordinaire en le recouvrant d'une mince couche d'un mélange de fluorure et de séléniure métalliques. Il en est de même en élevant la température jusqu'à 150° C :



En utilisant le métal sous forme de limaille très fine et en associant à l'action du gaz celle d'une trituration mécanique qui

libère les grains de sélénium formé, on peut observer une combustion vive dès la température ordinaire. Du sélénium est mis en liberté :



Cette réaction a encore lieu si l'on se contente de chauffer le plomb au-dessus de 150° C. Elle n'est toutefois totale que si F.Se est utilisé en excès, dans un milieu suffisamment homogène.

En présence d'eau. La réaction se produit à la température ordinaire : le plomb se ternit, puis se recouvre d'une pellicule bleutée. Au bout de deux jours, on obtient des masses noires, une poudre noire et une fine suspension rouge à aspect de sélénium.

L'analyse de la solution aqueuse révèle la présence de fluor et de plomb, donc de fluorure de plomb dissous.

La poudre noire est constituée par un mélange de fluorure et de sélénium de plomb, avec un peu de sélénium libre. Celle détachée du métal fournit à l'analyse un résultat identique.

Enfin la poudre rougeâtre est formée de sélénium associé à une petite quantité de fluorure et de sélénium de plomb.

Dans un autre essai, nous avons cherché à nous rendre compte de la présence possible d'un produit d'oxydation de SePb, sélénite ou bien séléniate de plomb. Afin d'éliminer les risques d'intervention de l'oxygène des silicates du verre, nous avons opéré dans un tube d'hostaffon. En utilisant de la limaille de plomb très fine, la réaction fut rapide et nous pûmes observer, en plus des produits décrits précédemment, la présence d'une poudre tenue en suspension dans l'eau.

La liqueur, séparée par filtration, se montra acide et son pH était voisin de 3. Cette acidité est due à de l'acide fluorhydrique libre qui fut caractérisé par son action sur le verre après sa séparation à l'état de sel de calcium insoluble.

Le mélange des différents produits solides, resté sur la plaque de verre poreux qui avait servi à sa séparation, fut lavé et traité par une petite quantité d'une solution assez concentrée de sulfate de potassium. Du sélénium se trouvait ainsi extrait et précipitait si l'on additionnait la solution de sulfite de sodium et d'acide chlorhydrique. Nous devons donc penser que du sulfate de plomb, moins soluble que le sélénite ou le séléniate, s'est formé, faisant passer en solution du sélénite ou du séléniate de potassium. C'est ce que l'on peut vérifier indépendamment sur les suspensions de sélénite ou de séléniate de plomb : le métal est effectivement déplacé à l'état de sulfate au moyen d'une solution concentrée de SO_4K_2 .

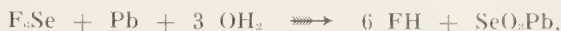
Le liquide d'extraction obtenu à l'aide du sulfate de potassium fut additionné d'un léger excès de chlorure de baryum; le précipité abondant fut coagulé à l'ébullition, lavé et traité à froid par quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Le sélénite de

baryum est très facilement soluble dans ce milieu, tandis que le séléniate l'est très peu. La recherche du sélénium dans la liqueur décantée se montra fortement positive : nous constatons ainsi la présence de sélénite.

Par contre, le précipité, traité à 100° C par ClH concentré, puis par le sulfate de sodium, ne donna lieu à aucun précipité, ni coloration rouge. Nous pouvons donc conclure à l'absence de séléniate.

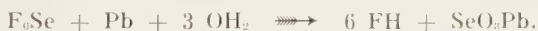
Dans cette action en présence d'eau, nous avons donc mis en évidence les produits suivants : F₂Pb, SePb, Se, SeO₂Pb et FH libre.

La présence de FH est corrélative de celle de SeO₂Pb et, en plus des réactions déjà écrites, qui justifient la présence de F₂Pb, SePb et Se, nous pouvons formuler la suivante :



qui met en évidence une fois de plus les propriétés oxydantes de l'hexafluorure en présence d'eau.

En résumé, F₆Se réagit sur le plomb en présence d'eau en donnant du fluorure et du sélénure de plomb mélangés à du sélénium libre. L'intervention de l'eau conduit à une oxydation du sélénium à l'état de sélénite de plomb qui s'insolubilise, tandis que de l'acide fluorhydrique est libéré, selon le schéma :



Bismuth.

Une nacelle en téflon, remplie de bismuth pulvérisé au moment de son introduction, est disposée au fond d'un tube en Pyrex, et l'on réalise un vide inférieur à 2 millimètres de mercure, en présence d'anhydride phosphorique. Après un contact d'une nuit, on introduit de l'hexafluorure sec. Aucun changement n'est observé à la température ordinaire. Par chauffage, on note à 150° C un noircissement du métal accompagné d'une forte diminution du volume gazeux. Il se produit une réaction vive, accompagnée d'une fumée et d'un dépôt noirâtre sur les parois. On extrait la petite quantité d'hexafluorure restant dans l'appareil. Il ne s'est formé que très peu de fluorure de silicium.

En sortant la nacelle de l'appareil, on constate que son contenu pulvérulent brillant a fait place à une masse solide noire. En brisant cette masse, il apparaît sur la cassure quelques points brillants de lamelles cristallines à éclat métallique. En isolant une de ces lamelles et la débarrassant complètement de sa gangue noire par l'action ménagée d'acide nitrique fumant, nous avons obtenu un petit fragment que nous avons soigneusement lavé. Nous avons attaqué ce métal par de l'acide nitrique concentré et avons obtenu une solution où le bismuth pouvait facilement être mis en évidence. Par contre, la recherche du sélénium fut complètement négative, ainsi que celle du fluor. Ces points brillants sont donc constitués par du bismuth qui n'a pas réagi.

Pour l'analyse du produit noir, on effectue une pulvérisation de la masse et un tamisage de la poudre résultant de cette opération. On enlève ainsi la plus grande partie du bismuth en excès. Une lévigation avec de l'eau permet ensuite de séparer les portions les plus denses, riches encore en bismuth. Cette séparation physique, bien qu'incomplète, a été utilisée, car les moyens chimiques susceptibles d'attaquer le bismuth auraient provoqué la décomposition du séléniure éventuellement présent.

Pour éliminer le fluorure de bismuth, qui est insoluble dans l'eau, nous avons utilisé de l'acide chlorhydrique chaud qui a la propriété de dissoudre ce sel sans attaquer le séléniure. Quelques lavages du produit noir effectués dans ces conditions fournissent une liqueur qui donne un abondant précipité blanc avec de l'ammoniaque ou noir avec de l'hydrogène sulfuré. Après l'élimination complète du bismuth à l'état de sulfure, les ions F^- sont mis en évidence sous forme de fluorure de calcium. Cette élimination démontre bien la présence de F_3Bi dans le produit noir initial.

Le séléniure de bismuth n'étant pas d'autre part attaqué d'une manière notable par une solution de soude à l'ébullition, nous avons utilisé cette propriété pour éliminer le sélénium du produit résultant du traitement précédent. La soude enlève une petite quantité de cet élément en se colorant en rouge.

La poudre noire a été finalement soigneusement lavée, puis séchée.

Son spectre de Rayons X montre toutes les raies de Se_3Bi_2 . Ce résultat a été obtenu par comparaison avec un cliché de séléniure de bismuth pur préparé par union directe des éléments.

Un certain nombre de raies supplémentaires correspondait à une petite quantité de métal libre qui se trouvait encore dans le produit essayé.

L'étude spectrographique du séléniure de bismuth ne nous a pas permis d'observer d'analogie structurale avec le sulfure S_3Bi_2 , mais avec le tellure Te_3Bi_2 , comme nous l'a montré la comparaison avec un cliché de poudre de ce composé pur.

L'interprétation directe du diagramme de Se_3Bi_2 , à l'aide des abaques de HULL, nous a conduit à une description possible du réseau cristallin dans le système rhomboédrique, avec une maille correspondant aux coordonnées suivantes : $a = 8,91 \text{ \AA}$ « vrais » et $\alpha = 24^\circ 15'$.

Ces valeurs confirment l'analogie observée avec le tellure dont nous connaissons les caractéristiques données par FRONDEL en 1939 (36) : $a = 10,55 \text{ \AA}$ et $\alpha = 24^\circ 10'$.

En définitive, à côté de l'excès de métal, nous avons mis en évidence la production de fluorure F_3Bi et de séléniure Se_3Bi_2 , ainsi que d'une petite quantité de sélénium libre.

Dans une seconde expérience, nous avons fondu du bismuth sous vide, de façon à obtenir une surface neuve brillante. En

introduisant F_6Se , nous n'avons pas observé d'altération immédiate à la température ordinaire. Mais, au bout de plusieurs jours, un ternissement progressif avait donné à toute la masse une teinte noire. Le métal est donc attaqué à froid par l'hexafluorure, la réaction restant cependant superficielle et lente.

Enfin, en utilisant du bismuth sous forme de petit lingot, nous avons constaté sous l'action de la chaleur un noircissement rapide analogue à celui que nous venons de signaler à la température ordinaire et nous avons pu ensuite atteindre $700^\circ C$ sans qu'il se produise de réaction vive, comme nous en avons eu une vers $150^\circ C$ avec le métal finement divisé.

En résumé, F_6Se réagit sur le bismuth à la température ordinaire en provoquant son altération superficielle et il en est de même jusqu'à $700^\circ C$ avec le métal utilisé en masse.

Si le bismuth est très divisé, on observe une réaction vive dès $150^\circ C$. Il y a formation de fluorure et libération de sélénium élémentaire, dont une partie se combine au métal en excès en donnant naissance à du séléniure :



CHAPITRE V

Action sur les Composes hydrogènes

Hydrogène sulfure.

En présence d'eau. Un volume d'hexafluorure de sélénium est mélangé à trois volumes d'hydrogène sulfure et mis en contact avec un excès d'eau. Les gaz sont progressivement absorbés par le liquide dans lequel il apparaît un précipité jaune d'or qui se montre constitué par une association de soufre et de sélénium. Ces éléments sont mis en évidence de la manière que nous indiquerons à l'action de l'hexafluorure sur le sulfure de sodium.

Au microscope, ce précipité hétérogène laisse voir de petits grains jaunes de soufre et rouges de sélénium, à côté de masses orange de teinte plus ou moins foncée. Tous ces éléments sont solubles dans le sulfure de carbone en donnant une solution qui abandonne par évaporation spontanée des cristaux aciculaires de forme et de couleur variables. Des combinaisons bien définies entre les deux éléments n'ayant pu encore être isolées, nous considérons le précipité obtenu comme un mélange.

La liqueur claire, débarrassée du soufre et du sélénium, est additionnée de chlorure de calcium; le fluorure de calcium insoluble qui se forme permet de conclure à la présence d'ions F^- en solution et l'acidité du milieu de préciser qu'il s'agit d'acide fluorhydrique libre.

En l'absence d'eau. Un mélange gazeux sec, constitué par de l'hexafluorure de sélénium et de l'hydrogène dans les mêmes proportions que ci-dessus, ne montre pas de réaction notable à la température ordinaire. En chauffant au-dessus de $200^\circ C$, on voit apparaître du soufre et du sélénium, tandis que le verre est fortement attaqué.

Nous avons opéré également par eudiométrie, en utilisant un mélange gazeux de composition identique et en faisant jaillir dans le tube des séries d'étincelles successives. A chaque passage du courant, il se produit une réaction locale autour des électrodes avec apparition d'un nuage de soufre et de sélénium qui se dépose sur les parois. On observe en même temps des diminutions successives du volume gazeux. On continue de produire des étincelles jusqu'à ce qu'on n'observe plus de variation du niveau du mercure dans l'eudiomètre. A ce moment, il ne reste que très peu de gaz, qui est totalement absorbé en introduisant une goutte

d'eau dans le tube. Celui-ci laisse voir une attaque importante du verre au voisinage des électrodes, ce qui permet de conclure à la formation de gaz fluorhydrique et, de fait, le lavage de l'appareil avec un peu d'eau fournit une liqueur où les ions F^- peuvent être mis en évidence au moyen de chlorure de calcium.

Le soufre et le sélénium, déjà visibles sur les parois du tube, ont été caractérisés comme dans l'expérience précédente réalisée en présence d'eau.

Nous avons remarqué, au cours de ces manipulations, une attaque rapide du mercure par le mélange d'acide sulfhydrique et d'hexafluorure, alors que chacun de ces gaz pris isolément ne réagit que lentement sur ce métal.

Nous pouvons donc conclure que F_6Se réagit sur l'hydrogène sulfuré sec au-dessus de $200^\circ C$, ou sous l'action des étincelles électriques, en donnant naissance à du gaz fluorhydrique, tandis que le soufre et le sélénium sont mis en liberté.

En présence d'eau, la même réaction s'observe à la température ordinaire et les produits obtenus sont identiques :



Hydrogène sélénié.

Nous avons opéré comme avec l'acide sulfhydrique, en mélangeant les gaz dans les mêmes proportions. L'hydrogène sélénié pur et sec fut obtenu en faisant réagir, dans un tube disposé sur une cuve à mercure, un excès de séléniure d'aluminium avec une très petite quantité d'eau.

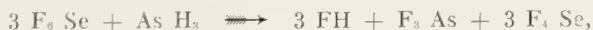
En présence de ce liquide, il apparaît immédiatement un dépôt de sélénium sur les parois humides et, en agitant le gaz avec l'eau, celle-ci se colore en rouge par du sélénium colloïdal qui ne tarde pas à flocculer.

La présence d'acide fluorhydrique est mise en évidence au moyen de chlorure de calcium.

En l'absence d'eau, un dépôt rouge de sélénium se forme lentement sur les parois des récipients et la réaction, qui a lieu même à l'obscurité, est complète au bout de quelques jours.

On peut opérer plus rapidement en procédant par eudiométrie. L'étincelle électrique provoque la combustion du mélange : une flamme parcourt le tube dont les parois se recouvrent aussitôt d'un dépôt rouge intense. Le volume gazeux restant est complètement absorbable par un peu d'eau et l'on caractérise comme précédemment la formation d'acide fluorhydrique.

L'action d'un excès d'hexafluorure sur l'hydrogène arsénié :



nous a conduit à envisager la possibilité d'une réaction analogue avec l'hydrogène sélénié :



Tous les essais effectués dans ce sens n'ont abouti qu'à une libération de sélénium élémentaire. L'excès d'hexafluorure était retrouvé à la fin des combustions et l'eau de lavage des récipients ne contenait pas de sélénium en solution. Il ne s'était donc pas formé de tétrafluorure.

En présence de mercure. La réaction entre les deux gaz est rapide à la température ordinaire. L'expérience est réalisée en agitant l'ensemble dans un tube d'hostaffon. Un noircissement important rend l'éprouvette complètement opaque.

Quand le volume gazeux a presque entièrement été absorbé, on ouvre le récipient et le rince avec un peu d'eau : la liqueur est acide et l'on y caractérise le fluor. Il s'est donc formé du gaz fluorhydrique.

La poudre noire recueillie sur le mercure est lavée à l'eau et séchée, puis comprimée fortement pour éliminer la majeure partie du mercure qu'elle contient. Elle ne cède pas de sélénium au sulfure de carbone et un cliché de Rayons X obtenu avec ce produit montre la présence de séléniure de mercure Se Hg .

En résumé, F_6Se réagit à la température ordinaire sur l'hydrogène sélénié, même à l'obscurité, en donnant du gaz fluorhydrique et en libérant du sélénium. La réaction est instantanée si l'on provoque la combustion du mélange et rapide si l'on opère en présence d'eau :



Un excès d'hexafluorure ne conduit pas, comme dans le cas de l'hydrogène arsénié, à la formation de tétrafluorure F_4Se .

En présence de mercure, l'action est plus intense et donne du séléniure mercurique.



Hydrogène arsénié.

L'hydrogène arsénié utilisé pour nos essais était un échantillon pur et sec, dont la teneur en As H_3 fut évaluée par absorption au moyen d'une solution saturée de sulfate de cuivre. La pureté ainsi trouvée était de 99,5 %.

Une éprouvette fut remplie sur la cuve à mercure avec un mélange de 2 volumes de As H_3 pour 1 volume de F_6Se . En enflammant à l'air, il se produisit une explosion et une fumée rouge, attribuable à du sélénium, fut projetée hors du tube, dont les parois se recouvrirent d'un dépôt brun d'arsenic. On nota aussi dans l'éprouvette la présence de fumées acides.

Pour plus de précision, nous effectuâmes les essais ultérieurs dans des eudiomètres, en ayant soin de diluer les mélanges avec de l'azote pour atténuer la violence des réactions.

Réaction entre 1 volume de $F_6 Se$ et 2 volumes de $As H_3$. Nous avons disposé dans des eudiomètres les mélanges gazeux suivants :

$F_6 Se$ —————	1,23 cm3	—————	2,7 cm3
$As H_3$ —————	2,46 cm3	—————	5,4 cm3
N_{20} —————	2,70 cm3	—————	7,8 cm3

Au passage de l'étincelle électrique, une flamme pourpre parcourut les éprouvettes et la réaction immédiate donna lieu à la formation d'un dépôt brunâtre à l'intérieur des appareils. Après refroidissement, une goutte d'eau fut introduite, et les volumes gazeux restants furent mesurés après dessiccation :

résidu —————	2,7 cm3	—————	7,8 cm3.
--------------	---------	-------	----------

Le gaz non brûlé n'est absorbable ni par la potasse, ni par le sulfure de sodium ; il est constitué uniquement par l'azote introduit au début. Dans les proportions ci-dessus, les réactions ont donc été complètes.

Les parois sont recouvertes d'une mince pellicule brune à reflets métalliques. Un peu de ce dépôt est dissous à chaud dans de l'acide nitrique fumant et l'excès d'acide est éliminé à 100° C. Le sélénium est mis en évidence au moyen de SO_2 . L'arsenic est caractérisé à l'état d'arséniate d'argent rouge brique insoluble en milieu neutre.

L'eau de lavage des eudiomètres fournit, après filtration, une solution acide à laquelle l'addition de chlorure de calcium provoque la formation d'un précipité de fluorure de calcium permettant de conclure à la présence d'acide fluorhydrique. Toute recherche de sélénium ou d'arsenic à l'état dissous dans cette liqueur s'est montrée négative.

Nous avons donc rassemblé les observations suivantes :

- correspondance de 1 volume de $F_6 Se$ à 1 volume de $As H_3$,
- libération de Se et As élémentaires,
- pas de sélénium ou d'arsenic sous forme soluble,
- présence d'acide fluorhydrique.

La réaction a donc été :



Réaction entre des volumes égaux de $F_6 Se$ et $As H_3$. Nous avons réalisé la combustion eudiométrique des mélanges suivants :

$F_6 Se$ —————	1,7 cm3	—————	3,1 cm3	—————	6,3 cm3
$As H_3$ —————	1,7 cm3	—————	3,1 cm3	—————	6,3 cm3
N_2 —————	3,5 cm3	—————	6,0 cm3	—————	12,8 cm3

Au passage des étincelles, des flammes blanches brillantes par-

courent les tubes. On introduit une goutte d'eau et les volumes gazeux restants, mesurés après dessiccation, sont respectivement :

3,5 cm³ ————— 6,0 cm³ ————— 12,8 cm³

Les résidus, inabsorbables par OH Na et S Na₂, sont constitués par l'azote introduit dans les mélanges et la réaction a encore été totale.

Les dépôts obtenus dans les éprouvettes sont rouge vif et non bruns, comme dans les essais précédents. La recherche du sélénium s'y montre positive, tandis que l'arsenic n'est présent qu'à l'état de traces.

La liqueur de lavage des tubes est très acide et le fluor y est caractérisé. Il s'est donc formé du gaz fluorhydrique. La solution ne contient pas de sélénium, mais l'arsenic y est présent à l'état d'acide arsénieux, comme on peut s'en rendre compte au moyen de nitrate d'argent qui donne en milieu neutre un précipité jaune pâle d'arsénite d'argent. La recherche d'arsenic à l'état pentavalent n'a donné aucun résultat avec la mixture magnésienne, le molybdate d'ammonium ou l'acétate d'uranyle.

La présence d'arsenic trivalent dans la solution provient de la décomposition par l'eau ou le verre du trifluorure d'arsenic d'abord formé :



Nous avons pu vérifier directement cette production de trifluorure d'arsenic en utilisant son comportement vis-à-vis des hydrogènes sulfuré, sélénié et arsénié.

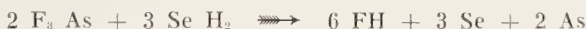
Dans des eudiomètres paraffinés intérieurement pour éviter la destruction de F₃ As au contact du verre, nous avons réalisé des combustions identiques à celles indiquées ci-dessus, avec des volumes égaux de F₃ Se et As H₃. Aussitôt après les réactions, on transvase les résiduels gazeux dans des éprouvettes également paraffinées contenant respectivement SH₂, Se H₂ et As H₃. On observe en peu de temps la formation de dépôts colorés sur les parois. Le solide est jaune vif avec SH₂, rouge brun avec Se H₂ et noir avec As H₃. Ces dépôts sont isolés, lavés et analysés.

Le produit jaune obtenu avec SH₂ est dissous à chaud dans un peu d'eau oxygénée ammoniacale. On laisse bouillir la solution jusqu'à disparition complète de l'excès d'ammoniac. Une partie de la liqueur ainsi traitée est additionnée d'acide chlorhydrique et de chlorure de baryum ; un précipité blanc apparaît, mettant ainsi en évidence la formation d'ions SO₄²⁻. Une autre partie de la solution est légèrement acidifiée par quelques gouttes d'acide nitrique dilué et mise en présence de nitrate d'argent ammoniacal. Il se forme un précipité rouge brique d'arséniate d'argent, soluble dans les acides et l'ammoniaque. Le soufre et l'arsenic ont ainsi été caractérisés et le produit jaune est constitué par du sulfure d'arsenic S₈ As₂, dont il possède tous les caractères, en

particulier en ce qui concerne sa solubilité dans les liqueurs alcalines et son insolubilité dans l'acide chlorhydrique, même très concentré. La recherche du sélénium a été négative.



Le résidu rouge brun obtenu avec Se H_2 est dissous dans de l'eau de chlore et l'excès d'halogène est éliminé complètement par une ébullition prolongée. Une partie de la solution est traitée par SO_2 en milieu fortement chlorhydrique; on observe un précipité de sélénium amorphe rouge. Une autre est traitée par un excès de nitrate d'argent pour éliminer les ions Cl^- introduits par l'emploi de l'eau de chlore. Après filtration, on ajoute un peu de nitrate d'argent ammoniacal; on obtient un précipité rouge brique d'arséniate d'argent. Le sélénium et l'arsenic sont ainsi présents dans le dépôt brun formé, peut-être combinés sous forme de séléniure.



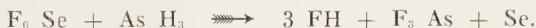
L'analyse du produit noir formé avec As H_3 , conduite de la même façon, a révélé la présence d'arsenic; mais la recherche du sélénium s'est montrée négative.



Cette présence de trifluorure d'arsenic, jointe aux résultats de nos précédentes observations :

- Correspondance de 1 volume de $\text{F}_6 \text{ Se}$ à 1 volume de As H_3 ,
- Libération de sélénium,
- Absence de sélénium sous forme soluble et d'arsenic libre,
- Formation d'acide fluorhydrique,

nous permet de schématiser ainsi la réaction :



Réaction entre 3 volumes de $\text{F}_6 \text{ Se}$ et 1 volume de As H_3 . Le mélange gazeux suivant fut soumis à l'action de l'étincelle électrique comme précédemment, et le volume restant était mesuré après contact avec un peu d'eau :

$\text{F}_6 \text{ Se}$	— — —	4,95 cm ³
As H_3	— — — — —	1,65 cm ³
N_2	— — — — —	6,50 cm ³

Volume gazeux restant, mesuré après dessiccation : 7,7 cm³.

Donc $7,7 - 6,5 = 1,2$ cm³ de $\text{F}_6 \text{ Se}$ a échappé à la réaction. Cet excès peut être enlevé avec SNa_2 : il reste le volume d'azote introduit initialement, soit 6,5 cm³.

Il s'était produit sur les parois du tube un dépôt rouge faible de sélénium dans lequel l'analyse ne permit pas de mettre en évidence l'arsenic.

Nous fîmes alors d'autres essais en remplaçant l'azote par un excès de $F_6 Se$ destiné à ralentir la réaction, sans cependant l'empêcher d'être complète :

$F_6 Se$	— 4,5 cm ³	— 4,4 cm ³	— 11,95 cm ³
$As H_3$	— 1,32 cm ³	— 1,3 cm ³	— 3,5 cm ³

Les combustions furent tranquilles et les volumes gazeux restants étaient traités par un peu d'eau, puis séchés et mesurés :

résidu	— 0,42 cm ³	— 0,5 cm ³	— 1,0 cm ³
--------	------------------------	-----------------------	-----------------------

Ces excès de gaz sont complètement absorbés par le sulfure de sodium qui prend une coloration jaune. Les volumes de $F_6 Se$ entrés en réaction avec $As H_3$ sont donc :

$$4,5 - 0,42 = 4,08 \text{ cm}^3 \quad 4,4 - 0,5 = 3,9 \text{ cm}^3 \quad 11,95 - 1,0 = 10,95 \text{ cm}^3$$

Ces valeurs sont voisines de celles correspondant au rapport de 3 $F_6 Se$ avec 1 $As H_3$:

$1,32 \times 3 = 3,96 \text{ cm}^3$	$1,3 \times 3 = 3,9 \text{ cm}^3$	$3,5 \times 3 = 10,5 \text{ cm}^3$	
différence	3 %	écart nul	5 %

Il semble que ces légères différences soient imputables au manque d'homogénéité des mélanges gazeux, celle-ci étant difficile à réaliser, car toute agitation en présence du mercure provoque une attaque rapide du métal qui adhère au verre et forme des courts-circuits entre les électrodes. D'autre part, dans ces divers essais avec un excès d'hexafluorure, on observe une libération de sélénium. Celle-ci apporte une explication au fait que les quantités de $F_6 Se$ consommées dans les réactions sont supérieures aux proportions théoriques. On peut envisager ainsi une décomposition partielle du fluorure en excès au cours de la combustion.

Dans une autre expérience, nous avons utilisé le mélange suivant qui correspond exactement à 3 volumes de $F_6 Se$ pour un volume de $As H_3$:

$F_6 Se$	— 15,75 cm ³
$As H_3$	— 5,25 cm ³

Au passage de l'étincelle, il se produisit une violente explosion, brisant les épaisses parois de verre de l'eudiomètre.

Nous avons opéré ensuite avec des dilutions d'environ 1/10 d'azote, celles à 50 % nous ayant conduit à des réactions incomplètes :

$F_6 Se$	— 7,2 cm ³	— 11,1 cm ³	— 12,9 cm ³
$As H_3$	— 2,4 cm ³	— 3,7 cm ³	— 4,3 cm ³
N_2	— 1,2 cm ³	— 1,6 cm ³	— 1,9 cm ³

L'homogénéisation des mélanges fut obtenue en introduisant alternativement de petites portions de chaque gaz et en manœuvrant dans l'axe des eudiomètres un agitateur aplati introduit sous le mercure, de façon à brasser le contenu des tubes sans disperser de métal sur les parois.

Les combustions furent tranquilles avec production d'une très faible lueur. On n'observa l'apparition d'aucun dépôt de sélénium ou d'arsenic.

Après l'introduction d'une goutte d'eau, les volumes gazeux restants furent mesurés à l'état sec :

résidu ——— 1,1 cm³ ——— 1,65 cm³ ——— 1,9 cm³

Ce sont les volumes d'azote introduits dans les réactions.

On constate l'attaque du verre des eudiomètres. En opérant dans des appareils paraffinés intérieurement, les eaux de lavage des tubes se montrent très acides et la recherche du fluor y est positive. Elles contiennent en outre du sélénium et de l'arsenic sous formes oxydées solubles.

L'arsenic est entièrement à l'état d'acide arsénieux qui provient, comme nous l'avons déjà vu, de la décomposition de F₃ As au contact de l'eau.

L'absence de sélénium libre après la combustion nous a fait supposer que cet élément était engagé dans une combinaison susceptible de fournir de l'acide sélénieux au contact de l'eau. Le tétrafluorure F₄ Se répond à cette condition :



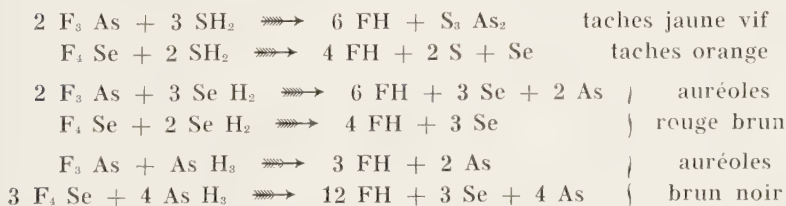
Pour vérifier la présence simultanée de F₃ As et de F₄ Se nous avons encore utilisé les actions de SH₂, Se H₂ et As H₃.

On effectue trois combustions avec les mélanges théoriques contenant 1/10 d'azote dans trois eudiomètres paraffinés intérieurement. On introduit ensuite dans chaque tube un peu d'hydrogène sulfuré, sélénié ou arsénié. On observe immédiatement la formation de dépôts colorés : taches jaune vif et orange avec SH₂, auréoles rouge brun avec Se H₂, brun noir avec As H₃.

L'analyse de ces dépôts, effectuée comme nous l'avons déjà indiqué, a donné les résultats suivants :

produit obtenu avec : SH₂ : S + Se + As
 Se H₂ : Se + As
 As H₃ : Se + As

Ces résultats sont explicables par l'ensemble des réactions :



La présence de tétrafluorure de sélénium peut être mise directement en évidence au moyen d'une solution éthérée de bromure de bismuth à 10 % qui fournit une réaction caractéristique. Le

gaz fluorhydrique donne bien avec $\text{Br}_3 \text{Bi}$ un précipité de fluorure $\text{F}_3 \text{Bi}$, mais l'éther surnageant reste incolore tandis qu'avec $\text{F}_4 \text{Se}$ celui-ci prend une teinte orangée. La présence de $\text{F}_3 \text{As}$ n'est pas gênante.

On opère de la façon suivante :

Ayant réalisé une combustion eudiométrique dans un tube non paraffiné, on enlève le mercure restant et, après avoir retourné l'appareil, on verse quelques centimètres cubes d'éther anhydre. Après agitation, on filtre la solution sur un petit tampon de coton de téflon. On ajoute au liquide limpide la solution de $\text{Br}_3 \text{Bi}$. On obtient un précipité dense de fluorure de bismuth et la solution étherée surnageante est colorée en orangé. Cette liqueur décantée laisse après évaporation sous vide un résidu rouge de bromure de sélénium. Le tétrafluorure de sélénium est ainsi mis en évidence.

L'ensemble des résultats obtenus peut se résumer ainsi :

- correspondance de 3 $\text{F}_6 \text{Se}$ à 1 As H_3 ,
- Formation de $\text{F}_3 \text{As}$, $\text{F}_4 \text{Se}$ et FH ,
- Absence de sélénium et d'arsenic libres.

La réaction est donc :



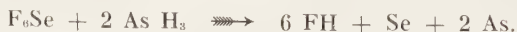
Réaction lente à la température ordinaire. — Nous avons introduit dans une ampoule parfaitement propre et sèche 1 volume de $\text{F}_6 \text{Se}$ et 2 volumes de As H_3 , puis avons scellé l'appareil. Au bout de quelques heures à l'obscurité, il commença à apparaître de légères taches brunes sur le verre et le lendemain tout le tube était brun foncé et opaque. Quelques jours après, nous avons brisé sous l'eau la pointe effilée de l'ampoule. L'absorption fut presque totale et représentait plus de 99 % du volume initial.

L'arsenic et le sélénium furent identifiés dans le dépôt brun, tandis que ces éléments étaient absents dans l'eau introduite. Par contre celle-ci contenait du fluor.

La réaction peut se résumer ainsi :



En résumé, l'hexafluorure de sélénium réagit lentement à la température ordinaire sur l'hydrogène arsénié en produisant du gaz fluorhydrique et en libérant de l'arsenic et du sélénium sous formes élémentaires :



La même réaction se produit vivement en mettant le mélange gazeux au contact d'une flamme ou d'une étincelle électrique en donnant lieu à une explosion.

Si la quantité d'hexafluorure est suffisante, l'arsenic peut lui-même entrer en combinaison sous forme de trifluorure d'arsenic :



En employant un excès de $F_6 Se$, le sélénium n'apparaît pas à l'état élémentaire; on observe la production de tétrafluorure $F_4 Se$:



Hydrazine.

On introduit un peu d'hydrazine hydratée dans une éprouvette retournée sur la cuve à mercure et contenant de l'hexafluorure.

On observe une apparition immédiate de sélénium amorphe rouge en même temps que l'on note un dégagement de chaleur et des fumées blanches dans l'atmosphère de l'éprouvette. Le volume gazeux augmente et, si la quantité d'hydrazine a été suffisante, on ne retrouve pas de $F_6 Se$, celui-ci ayant fait place à un gaz incolore inabsorbable par de la soude ou du pyrogallate alcalin et présentant les caractères de l'azote.

Nous avons répété cette expérience en mesurant le volume de fluorure introduit et celui d'azote obtenu. Nous nous sommes assuré de la présence d'un excès d'hydrazine en vérifiant l'absence de $F_6 Se$ après la réaction au moyen d'une solution d'iodure de sodium dans l'acétone qui ne donnait pas de coloration jaune due à une libération d'iode. L'azote était séparé et mis en contact avec un peu d'acide sulfurique, puis de solution concentrée de potasse et finalement séché en présence de quelques pastilles de cet alcali.

Nous nous sommes aperçu que les résultats étaient variables, mais proches cependant d'une certaine valeur :

	$F_6 Se$ introduit	N_2 résiduel	Augmentation de volume
Essai 1	8,0 cm3	13,2 cm3	65 %
Essai 2	7,15 cm3	11,1 cm3	56 %
Essai 3	6,35 cm3	10,2 cm3	60 %

Pour expliquer ces différences, nous avons pensé à l'intervention d'une réaction secondaire pouvant, elle aussi, dégager de l'azote. En particulier, nous avons cherché à connaître le comportement du sélénium vis-à-vis de l'hydrazine, l'action pouvant être analogue à celle observée avec le soufre :



L'hydrogène sulfuré se combine ensuite à l'hydrazine en excès.

Nous avons disposé du sélénium dans une éprouvette retournée sur la cuve à mercure. Après y avoir introduit de l'hydrate d'hydrazine, de petites bulles gazeuses se dégagèrent lentement et l'on obtint ainsi quelques centimètres cubes d'azote. La réaction est plus rapide si l'on chauffe légèrement le fond de l'éprouvette. L'hydrazine se colore en rouge foncé, couleur caractéristique des polyséléniures. L'action du sélénium sur l'hydrazine est donc comparable à celle du soufre.

En diluant l'hydrate avec le double de son volume d'eau, nous

avons remarqué que le dégagement d'azote devenait nul, même au bout d'une journée. On n'observe alors plus de coloration rouge de l'hydrazine.

Comme avec l'hydrate non dilué la coloration apparaît rapidement, à un moment donc où le dégagement d'azote n'a pas encore eu lieu, nous devons penser que la réaction observée ultérieurement a fait intervenir en réalité le sélénium passé en solution, donc le polyséléniure. Celui-ci n'est stable qu'en milieu de pH très élevé, ou ce qui revient au même ici en solution très concentrée. En diluant donc légèrement l'hydrate, le sélénium ne se dissout plus à l'état de polyséléniure, la solution reste incolore et par la suite aucune libération d'azote ne se produit.

Pour étudier l'action de $F_6 Se$, nous nous sommes mis à l'abri de cette réaction parasite, simplement en diluant un peu l'hydrazine utilisée.

Voici les résultats obtenus avec 1,5 cm³ de solution d'hydrate à 20 % que l'on laisse réagir avec l'hexafluorure pendant une demi-heure au cours de laquelle on agite un peu le mélange. A la fin de l'essai, on ajoute 1 cm³ d'hydrazine hydratée pure, pour s'assurer de la présence d'un excès de réactif.

	$F_6 Se$ introduit	N_2 résiduel	Augmentation de volume
Essai 1	9,15 cm ³	13,75 cm ³	50,2 %
Essai 2	9,25 cm ³	13,95 cm ³	50,8 %
Essai 3	7,6 cm ³	11,4 cm ³	50 %

Le dégagement gazeux est donc tel qu'à 2 volumes de $F_6 Se$ correspondent 3 volumes d'azote.

L'hydrazine en excès est séparée du sélénium amorphe par filtration. La solution obtenue ne contient pas de sélénium sous forme oxydée. On devait s'y attendre, car elle serait réduite par l'hydrazine à l'état de sélénium élémentaire.

Enfin, l'acide fluorhydrique formé est isolé à l'état de fluorure de calcium et caractérisé par son action sur le verre après déplacement par de l'acide sulfurique.

Ces faits nous permettent de formuler la réaction :



L'acide fluorhydrique se combine à l'excès d'hydrazine à l'état de fluorure.

Avec une solution diluée d'hydrazine et un excès de $F_6 Se$, on observe encore un précipité de sélénium, mais, après filtration, la liqueur est acide et le composé azoté a disparu, tandis que du sélénium existe dissous sous forme sélénieuse. L'augmentation du volume gazeux pendant la réaction est moins importante que celle des essais précédents, qui comportaient un excès d'hydrazine.

Nous avons donné une explication à ces observations en nous

inspirant de constatations analogues faites dans l'action de $F_6 Se$ en excès sur une solution acétonique diluée de $I Na$.



Cette réaction viendrait évidemment se superposer à celle envisagée précédemment.

Nous avons essayé par divers moyens d'empêcher la précipitation de sélénium élémentaire, de façon à obtenir seulement la réaction d'oxydation.

Les expériences ont été conduites de la même manière que celles effectuées avec $F_6 Se$ et INa dans l'acétone, et dans le même appareil muni d'un agitateur mécanique. L'acétone est remplacée par de l'eau et les solutions d'iodure par des solutions aqueuses d'hydrazine d'une concentration variant de 1/100 à 1/2.000.

Dans ces différents essais, il est difficile de ne pas voir apparaître au moins un peu de sélénium libre sous forme de précipité rouge. Mais la proportion de ce métalloïde qui passe en solution est plus importante.

L'apparition du sélénium n'est d'ailleurs pas immédiate. La liqueur reste longtemps incolore tandis que l'hydrazine s'accumule; puis, en arrêtant l'addition et en maintenant l'agitation, la précipitation peut commencer une heure plus tard et se poursuivre encore pendant plusieurs heures. Cette lenteur de la réaction tient probablement à la très faible solubilité de $F_6 Se$ dans l'eau.

Avec de l'alcool à 95°, la solubilité de l'hexafluorure est comparable à celle qu'il possède dans l'acétone. La réaction est plus rapide et, en opérant suffisamment lentement, on peut éviter la précipitation du sélénium.

La liqueur alcoolique est complètement évaporée sous vide à la température ordinaire. En reprenant par un peu d'eau, on obtient une solution de laquelle l'anhydride sulfureux précipite du sélénium.

Le produit résultant de la concentration possède une forte odeur alliacée, ce qui indique qu'une réaction aurait eu lieu avec l'alcool. C'est une constatation que nous avons déjà faite avec l'acétone en présence de l'iodure de sodium.

En résumé, $F_6 Se$ réagit sur l'hydrazine hydratée en donnant lieu à la formation d'acide fluorhydrique, tandis que le sélénium et l'azote sont libérés à l'état élémentaire :



Si l'hexafluorure est utilisé en excès, une partie du sélénium est oxydée à l'état d'acide sélénieux et le dégagement d'azote est moins important.

Action sur les Sels

HALOGÉNURES ALCALINS ANHYDRES

Fluorure de polassium.

L'hexafluorure de sélénium se montra sans action sur ce composé jusqu'à 500° C. Nous n'avons pas observé de fixation de sélénium sur ce sel.

Chlorure de potassium.

Nous avons chauffé progressivement cet halogénure dans une atmosphère d'hexafluorure. Vers 500° C, nous avons observé sur les parties froides de l'appareil la formation d'aiguilles cristallines blanches qui furent facilement séparées en les sublimant sous vide. Mises en contact avec de l'eau, elles donnaient une solution acide dans laquelle le sélénium pouvait être mis en évidence au moyen d'anhydride sulfureux. La même liqueur, additionnée d'un volume au moins égal d'acide nitrique, laissait apparaître avec le nitrate d'argent un précipité blanc de chlorure d'argent. Le sélénite d'argent étant soluble en milieu fortement nitrique, l'acide sélénieux ne pouvait fournir de précipité dans ces conditions.

Cette décomposition au contact de l'eau en acide chlorhydrique et sélénium sous forme oxydée soluble nous a fait regarder ces aiguilles blanches comme étant constituées par du tétrachlorure de sélénium, le protochlorure Cl_2Se_2 n'étant pas stable à la température de la réaction :



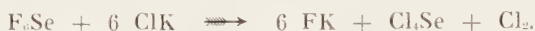
La transformation du sélénium en tétrachlorure est totale, car on ne retrouve cet élément ni sous forme libre, ni à l'état de combinaison dans le chlorure de potassium qui n'a pas réagi. D'ailleurs, le chlore est en excès par rapport au sélénium et cet halogène existe libre à l'état gazeux dans l'atmosphère de l'appareil. On le met en évidence en présence de l'hexafluorure à l'aide du réactif de Villiers.

Le fait que le volume gazeux ne montrait pas de variation pendant la réaction est en accord avec la correspondance d'une molécule de F_6Se à une molécule de chlore formée.

Enfin, le résidu salin est dissous dans de l'eau et la solution obtenue est additionnée de chlorure de calcium. Il apparaît un

précipité de fluorure de calcium blanc. La réaction a donc conduit à la formation de fluorure de potassium.

En résumé, F_6Se réagit sur le chlorure de potassium vers 500°C en donnant du fluorure de potassium. Tout le sélénium se combine au chlore sous forme de tétrachlorure Cl_4Se , l'excès de cet halogène étant libéré à l'état élémentaire :



Bromure de potassium.

En opérant comme avec le chlorure, on observe vers 300°C un dégagement de vapeurs rouges et une condensation de gouttelettes d'un produit jaune orangé qui contient tout le sélénium engagé dans la réaction. Cette substance se décompose au contact de l'eau en précipitant du sélénium rouge et en laissant une solution acide incolore. Cette liqueur donne de nouveau du sélénium au contact de sulfite de sodium additionné d'acide chlorhydrique et le brome peut y être mis en évidence en le déplaçant au moyen d'eau de chlore; l'halogène libéré est rassemblé dans du chloroforme qui se colore en brun. Ces propriétés sont celles du bromure de sélénium Br_2Se_2 , qui se décompose au contact de l'eau en donnant du sélénium, de l'acide sélénieux et de l'acide bromhydrique.

Le brome libre, déjà visible à l'état de vapeur à l'intérieur de l'ampoule, est caractérisé par son action sur la fluorescéine. Pendant la réaction, on observe une augmentation importante du volume gazeux. Ce fait peut être attribué à la libération de brome.

Le fluorure de potassium formé est caractérisé au moyen de chlorure de calcium, après sa dissolution dans un peu d'eau.

F_6Se réagit donc sur le bromure de potassium vers 300°C , en donnant naissance à du fluorure de potassium et en libérant le brome, dont une partie transforme le sélénium en protobromure Br_2Se_2 :



Iodure de potassium.

L'iodure de potassium est soigneusement desséché dans l'appareil-même par un séjour prolongé à une température un peu inférieure à son point de fusion. On laisse refroidir sous vide en présence d'anhydride phosphorique. L'introduction de l'hexafluorure produit un jaunissement lent à la température ordinaire. Au bout d'une journée, on obtient une masse brune à aspect irisé. On observe en même temps une diminution du volume gazeux.

La substance est lavée plusieurs fois avec de l'éther anhydre. De l'iode passe en solution et colore le solvant en brun. En utilisant du tétrachlorure de carbone, le résultat est le même, mais la solution est colorée en violet. De toute façon, on ne retrouve

pas de quantité appréciable de sélénium dans les solvants. Le résidu grisâtre contient de l'iodure de potassium et du fluor sous forme de fluorure que l'on peut mettre en évidence au moyen d'acide sulfurique qui, outre l'iode, dégage du gaz fluorhydrique reconnaissable à son action sur le verre. On y trouve aussi tout le sélénium à l'état élémentaire, après la dissolution des sels dans l'eau. Il est rendu plus visible dans le faible dépôt noirâtre obtenu en le solubilisant au moyen d'acide nitrique fumant. Après élimination de l'excès d'acide, il apparaît sous forme amorphe rouge en traitant par de l'anhydride sulfureux. L'iode et le sélénium sont donc libérés sous forme élémentaire : ils ne donnent pas de combinaison stable aux solvants.

En résumé, F_6Se réagit sur l'iodure de potassium à la température ordinaire en formant du fluorure de potassium et en libérant l'iode et le sélénium :



Iodure de sodium en solution dans l'acétone.

Le mémoire de A. A. BANKS et A. J. RUDGE (6) en 1953 mentionne la phrase suivante : « F_6Se réagit rapidement avec une solution d'iodure de sodium dans l'acétone :



Il se forme donc un atome d'iode pour un atome de fluor. Nous avons pu vérifier qualitativement et quantitativement l'exactitude de cette réaction et la mettre à profit pour évaluer la pureté de certains échantillons d'hexafluorure.

Nous avons utilisé de l'iodure de sodium longuement desséché dans le vide en présence d'anhydride phosphorique; nous l'avons dissous dans de l'acétone pure anhydre jusqu'à l'obtention d'une solution saturée. Après un repos d'une nuit, on décante la liqueur limpide.

On introduit environ 20 cm³ de ce liquide dans une ampoule que l'on vide d'air à l'aide d'une trompe à eau munie d'un desséchant, jusqu'à début d'ébullition de l'acétone. On fait arriver alors un volume exactement mesuré de F_6Se , compris entre 30 et 40 cm³. La réaction est immédiate et l'on constate un dégagement de chaleur. On laisse en contact jusqu'à complet refroidissement, puis on verse quantitativement le contenu de l'ampoule dans un excès d'une solution titrée d'hyposulfite de sodium N/10, soit 150 cm³. On doit opérer rapidement ce mélange et en agitant convenablement le liquide, de façon à transformer le plus rapidement possible l'iode libéré qui, comme nous le verrons, oxyderait le sélénium.

Le précipité de sélénium est séparé sur un filtre de verre fritté et pesé après dessiccation.

L'excès d'hyposulfite est titré au moyen d'une solution N/10 d'iode, en présence d'empois d'amidon.

Exemple de dosage :

Gaz absorbé : 34,8 cm³ de F₂Se (0° C, 760 mm de Hg)

Iode libéré : 1,177 g

Fluor contenu dans une molécule-gramme du gaz analysé :

$$\frac{1,177 \times 22.400 \times 19}{34,8 \times 127} = 113,3 \text{ g}$$

Valeur théorique pour F₂Se pur : 19 × 6 = 114,0 g

Donc fluor retrouvé : 99,4 %

Sélénium pesé : 0,1224 g

Sélénium contenu dans une molécule-gramme du gaz analysé :

$$\frac{0,1224 \times 22.400}{34,8} = 78,8 \text{ g}$$

Valeur théorique pour F₂Se pur : 78,96 g

Donc, sélénium retrouvé : 99,7 %.

L'action de F₂Se sur la solution acétonique d'iodure de sodium est donc bien quantitative.

Excès de F₂Se sur l'iodure de sodium en solution acétonique.

Pour cette étude, nous avons utilisé une solution acétonique diluée d'iodure. Nous avons desséché et purifié de l'acétone en la faisant séjourner longuement sur du chlorure de calcium fondu, puis en effectuant sa rectification en présence du même desséchant. Nous avons préparé une solution de INa dans ce solvant à raison de 0,50 g de sel dans 100 cm³. L'iodure avait été privé d'humidité en le maintenant quelque temps un peu au-dessous de son point de fusion.

Pour faire la réaction, on utilise un petit ballon surmonté d'une ampoule à brome dont le tube inférieur se termine par un fin capillaire débouchant à 1 ou 2 mm du fond du récipient. Dans l'axe de celui-ci, un agitateur terminé par une hélice et mû par un petit moteur permet d'assurer un brassage énergique du liquide. Un vide partiel peut être maintenu dans l'appareil pendant l'agitation, le joint entre l'agitateur et le ballon étant réalisé par un rodage sphérique.

On fait d'abord le vide dans l'enceinte, l'agitateur étant à l'arrêt, puis par l'ampoule à brome on introduit de l'acétone de façon à avoir une couche de liquide de 1 cm de hauteur environ. On laisse alors rentrer de l'hexafluorure jusqu'à l'obtention d'une pression de 10 à 15 cm de mercure. Le moteur est mis en marche et l'acétone agitée se sature de gaz peu à peu. Pendant toute l'expérience, on introduit F₂Se au fur et à mesure de son absorption de façon à maintenir la pression à peu près constante.

Dans la solution saturée, on fait arriver très lentement la solution diluée d'iodure contenue dans l'ampoule à brome. L'agita-

tion du liquide permet d'obtenir une diffusion rapide et d'opérer en présence d'un excès de F_6Se par rapport à INa .

Dans ces conditions, il n'apparaît pas de sélénium libre : il se produit seulement une coloration jaune, puis brune due à l'iode. On observe en même temps la formation d'un précipité blanc.

On arrête lorsque le ballon est rempli de liquide jusqu'aux $2/3$ environ.

Après l'ouverture de l'appareil, le précipité blanc est séparé de la solution en opérant une filtration sur un petit tampon de coton de téflon et en effectuant un lavage avec de l'acétone anhydre. Le produit ainsi isolé est facilement soluble dans l'eau en donnant une liqueur où les ions F^- et Na^+ sont mis en évidence au moyen de chlorure de calcium et de réactif de Streng.

L'excès d'hexafluorure contenu dans l'acétone est éliminé par ébullition sous vide et la solution obtenue est diluée avec de l'eau. On constate la présence d'iode libre que l'on peut caractériser par son action sur l'empois d'amidon et du sélénium sous forme oxydée que l'on précipite au moyen de SO_2 .

Le verre de l'appareil n'est pas attaqué : il n'y a pas de zones de dépolissage après nettoyage complet.

Nous avons effectué le dosage de l'iode libre et du sélénium contenus dans 20 cm³ de solution acétonique provenant de la réaction.

Pour l'iode, la prise d'essai est diluée avec 100 cm³ d'eau et l'on effectue un dosage direct avec de l'hyposulfite.

Nous avons utilisé 16,0 cm³ de solution de thiosulfate $N/10 \times 1,0108$, ce qui correspond à $16 \times 1,0108 = 16,2$ cm³ de solution $N/10$ d'iode, soit $16,2 \times 12,7 : 1.000 = 0,2057$ g de cet élément.

Pour doser le sélénium, 20 cm³ de la même liqueur sont dilués avec 80 cm³ d'eau et le mélange est soumis à un dégazage sous vide pour s'assurer de l'absence d'excès d'hexafluorure. On traite à 100° C par 5 cm³ de solution saturée de sulfite de sodium neutre et 10 cm³ d'acide chlorhydrique. Le précipité est séparé, séché et pesé. On a obtenu 0,0475 g de Se.

A un atome de sélénium il correspond donc

$$\frac{0,2057 \times 79}{0,0475} = 432 \text{ g}$$

d'iode, soit 2,7 I.

La réaction est donc différente de celle envisagée plus haut :



La quantité d'iode obtenue se rapproche de 2 I pour 1 Se et la réaction pourrait être :



Le chiffre trouvé 2,7 est un peu trop fort. Cet excès peut s'expliquer par le fait qu'une partie de F_4Se , voisine du dixième, a réagi avec l'iodeure, ce qui ne peut nous surprendre, vue la grande réactivité observée entre ces deux corps. De toute façon, la quantité d'iode libérée est bien inférieure à celle obtenue avec un excès de INa : 2,7 l au lieu de 6 l.

En ajoutant un peu d'eau au mélange acétonique final, l'on observe un très net dégagement de chaleur.

La concentration de la même liqueur par distillation sous pression réduite à la température ordinaire nous a fourni un produit rouge à aspect huileux ne réagissant plus sur l'eau avec dégagement de chaleur et possédant une odeur pénétrante assez forte, un peu irritante, ce qui montre qu'une réaction avec l'acétone a dû se produire. Ce résidu contenait du fluor et du sélénium.

En abandonnant une journée la liqueur acétonique, on observe un changement d'aspect : la couleur brun foncé de l'iode disparaît peu à peu et le produit acquiert des propriétés lacrymogènes. Du sélénium se sépare en formant un dépôt noirâtre.

De tous ces faits, on peut conclure à une intervention du solvant. Nous avons observé un comportement analogue du tétrafluorure de sélénium avec l'acétone; au bout de quelques jours, du sélénium précipite.

Nous avons essayé de rechercher F_4Se dans le mélange acétonique au moyen d'une solution étherée de Br_2Bi . L'excès de F_4Se n'est pas gênant, l'iode libre non plus. L'essai a été négatif.

Nous avons pensé obtenir un meilleur résultat en opérant dans un dissolvant agissant moins fortement que l'acétone sur F_4Se . Nous avons choisi l'éther anhydre, qui ne paraît pas avoir d'action sur ce fluorure. L'iodeure de sodium, pratiquement insoluble dans ce nouveau solvant, a été remplacé par de l'iodeure de lithium, dont nous avons préparé une solution à 1 p. 1.000.

L'expérience, conduite exactement comme celle réalisée dans l'acétone, nous a donné une réaction toute différente. Le sélénium précipite et, après un dégazage sous vide suivi d'une dilution avec un peu d'eau, cet élément ne peut être mis en évidence sous forme oxydée soluble.

L'excès de F_4Se n'amène donc pas de modification dans la réaction, même en utilisant une solution d'iodeure encore plus diluée :



Il est permis de conclure que, dans le cas de la solution acétonique d'iodeure de sodium, le tétrafluorure de sélénium se combine à l'acétone aussitôt sa formation, échappant ainsi à l'action ultérieure de l'iodeure.

En résumé, un excès d'hexafluorure de sélénium réagit sur une solution acétonique diluée d'iodeure de sodium en formant du fluorure alcalin et en libérant une quantité d'iode inférieure à celle correspondant au fluor du gaz ayant entré en réaction. Si le mi-

lieu est suffisamment homogène, le sélénium n'apparaît pas à l'état libre. On le retrouve dans le dissolvant sous forme de combinaison, ainsi qu'une partie du fluor. La formation de F_6Se semble probable; ce corps réagirait ensuite sur l'acétone.

HALOGÉNURES ALCALINS EN SOLUTIONS AQUEUSES.

Fluorures, chlorures, bromures alcalins.

A la température ordinaire, F_6Se se montre sans action sur ces solutions aqueuses d'halogénures, même au bout de plusieurs jours.

Iodures alcalins.

L'hexafluorure de sélénium réagit à la température ordinaire sur les solutions aqueuses d'iodure de sodium ou de potassium, mais la réaction est lente, probablement à cause de la faible solubilité du gaz.

On observe une coloration jaune due à l'iode et cet élément peut même donner un précipité de cristaux à aspect métallique; mais à aucun moment on ne voit apparaître de sélénium. La réaction est déjà importante au bout d'une journée.

En effectuant un dosage de l'iode libéré au moyen de l'hypo-sulfite de sodium en présence d'empois d'amidon, nous n'avons pas retrouvé la correspondance d'un atome d'iode à un atome de fluor comme en milieu acétonique anhydre.

Pour effectuer cette opération, nous avons introduit dans une ampoule la solution d'iodure et de l'hexafluorure de sélénium. Nous avons mesuré la quantité de gaz absorbée par différence entre le volume initial et le volume final, soit 22,97 cm³ ramenés aux conditions normales de température et de pression.

Le dosage de l'iode libéré a nécessité 20,0 cm³ de solution d'hypo-sulfite $N/10 \times 1,0108$.

A une molécule de F_6Se , il correspond donc

$$\frac{22,400 \times 20 \times 1,0108}{22,97 \times 10,000} \quad 1,97$$

atomes d'iode, soit, à 1,5 % près, une molécule d'iode.

Or, dans l'action sur l'iodure en solution acétonique, on constate que F_6Se libère 3 I₂. En rapprochant ceci du fait que le sélénium n'a pas été retrouvé à l'état libre, nous pouvons penser à une oxydation du sélénium par l'iode en présence de l'eau, ce qui, pour cet halogène, correspondrait quantitativement à la différence observée.



Tout le sélénium est en effet précipitable de la liqueur de réaction au moyen de sulfite de sodium en milieu chlorhydrique;

Iode disparaît et le sélénium se sépare sous forme amorphe rouge.

Nous avons isolé et pesé de cette façon le sélénium passé en solution dans la réaction ci-dessus, pour laquelle nous avons effectué le dosage de l'iode. Nous avons obtenu 0,0801 g de Se pour le volume de 22,97 cm³ d'hexafluorure absorbé. La quantité théorique correspondante est en fait de

$$\frac{78,96 \times 22,97}{22,400} = 0,0809 \text{ g.}$$

On a donc retrouvé 99 % du sélénium.

L'iode utilisé pour oxyder 0,0801 g de Se d'après l'équation (I) soit

$$\frac{2 \times 254 \times 0,0801}{78,96} = 0,521 \text{ g,}$$

ajouté à l'iode libre dosé au moyen de l'hyposulfite,

$$\frac{12,7 \times 1,0108 \times 20}{1,000} = 0,257 \text{ g,}$$

fournit un total de $0,521 + 0,257 = 0,778$ g d'iode.

Ce chiffre est celui qu'on obtient en faisant correspondre 3 I₂ à 1 F₆Se. Pour 22,97 cm³ d'hexafluorure, on trouve la valeur théorique suivante :

$$\frac{3 \times 254 \times 22,97}{22,400} = 0,781 \text{ g d'iode.}$$

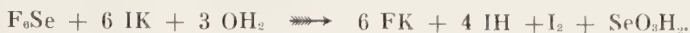
Ceci montre bien que l'oxydation du sélénium a lieu selon le schéma de l'équation (I), en formant donc de l'acide sélénieux.

Nous avons vérifié cette oxydation du sélénium par l'iode en présence d'eau. Avec du sélénium conservé en flacon depuis longtemps, la réaction s'est montrée importante, mais cependant pas immédiatement complète. L'état de division du solide intervient pour une large part, ainsi que le montre l'expérience suivante.

Nous avons fondu une pastille de potasse avec un excès de sélénium; après addition d'eau, on filtre la liqueur rouge foncé de polysélénure de potassium. En ajoutant à ce filtrat une solution d'iode, il se forme un abondant précipité de sélénium qui disparaît aussitôt si l'on ajoute un excès d'halogène. En attendant de plus en plus longtemps avant la seconde addition d'iode, la dissolution se montre de plus en plus difficile. Au contraire, en opérant d'emblée avec un excès d'iode le sélénium n'a pas le temps d'apparaître. C'est ce qui se produit avec l'iodure de potassium et l'hexafluorure en solution aqueuse : le sélénium est oxydé par l'iode au fur et à mesure de sa formation. Il se transforme en acide sélénieux.

Enfin, le fluor passe à l'état d'ions F⁻ qui ont été mis en évidence au moyen de chlorure de calcium.

En résumé, F_6Se agit à la température ordinaire sur les solutions aqueuses d'iodure de sodium ou de potassium en produisant du fluorure alcalin et en libérant de l'iode dont une partie oxyde quantitativement le sélénium à l'état d'acide sélénieux :



Iodure de potassium en présence d'un excès d'hyposulfite de sodium.

On observe une réaction plus rapide. L'iode libre n'apparaît pas et le sélénium précipite.

On opère comme précédemment. Le sélénium est séparé par filtration avant le dosage à l'iode de l'excès de thiosulfate.

La solution d'hyposulfite utilisée a une concentration proche de la normalité : 5 cm³ correspondent à 39,9 cm³ de solution d'iode N/10 $\times$ 1,017.

8 g d'iodure de potassium sont dissous dans 2 cm³ d'eau et l'on ajoute 5 cm³ d'hyposulfite. En 2 heures, ce mélange a absorbé 7,07 cm³ d'hexafluorure ramené aux conditions normales.

On titre l'excès de thiosulfate avec la solution d'iode. Il en a fallu 21,3 cm³. L'iode libéré correspond à $39,9 - 21,3 = 18,6$ cm³ de solution N/10 $\times$ 1,017 = 18,92 cm³ de solution N/10.

Nous avons donc par molécule de F_6Se

$$\frac{18,92 \times 22.400}{7,07} = 59.944 \text{ cm}^3$$

de solution d'iode N/10, soit 5,99 atomes de fluor.

Nous avons ainsi dosé 99,8 % du fluor dans le gaz absorbé.

Les résultats suivants se rapportent à un autre dosage qui comportait en même temps l'évaluation du sélénium libéré :

— Volume gazeux absorbé (ramené à 0° C, 760 mm de Hg) ...
6,15 cm³

— Iode utilisé pour doser l'excès d'hyposulfite 23,85 cm³

— Iode libéré correspondant $39,9 - 23,85 = 16,05$ cm³

— Atomes de fluor par molécule

$$\frac{16,05 \times 1,017 \times 22.400}{6,15 \times 10.000} = 5,94.$$

Nous avons ainsi dosé 99,0 % du fluor dans le gaz absorbé.

Le sélénium formé est séparé, lavé, séché et pesé. Nous en avons obtenu 0,0210 g, soit par molécule de F_6Se :

$$\frac{0,021 \times 22.400}{6,2} = 76,0 \text{ g,}$$

donc 0,96 atome.

Nous avons donc pesé 96 % du sélénium dans le gaz absorbé. Cette erreur par défaut correspond à la précision de la méthode de dosage du sélénium pour une masse d'environ 20 mg de cet élément.

En résumé, F_6Se est absorbé par une solution aqueuse d'iodure de potassium contenant un excès d'hyposulfite de sodium. L'iode agit au fur et à mesure de sa formation sur l'hyposulfite en excès en le transformant en tétrathionate, tandis que le sélénium est libéré à l'état élémentaire.



L'iodure de sodium est régénéré; il agit comme catalyseur de la réaction entre l'hexafluorure et l'hyposulfite.

DÉRIVÉS SOUFRES.

Sulfure de sodium.

En solution aqueuse. Si l'on met une solution concentrée de sulfure de sodium neutre en présence d'un excès d'hexafluorure de sélénium, il se développe aussitôt à l'intérieur du liquide une coloration rouge de plus en plus foncée. Lorsque la teinte est devenue très sombre, il apparaît un précipité brun pâle, en même temps que la couleur de la liqueur s'éclaircit et vire au jaune. Finalement, en ajoutant du gaz jusqu'à cessation de l'absorption, on obtient un liquide clair incolore surmontant un volumineux précipité jaune.

La liqueur rouge foncé est traitée par de l'acide chlorhydrique; on obtient un dégagement d'hydrogène sulfuré en même temps qu'il se forme un précipité jaune orangé que l'on lave à l'eau à plusieurs reprises.

Une partie de ce solide est dissoute dans de l'acide nitrique fumant. Après l'élimination à 100° C de l'excès d'acide, on traite par de l'anhydride sulfureux qui donne naissance à un précipité de sélénium amorphe rouge.

Une autre partie du précipité orangé est chauffée à sec avec du carbonate de sodium. Le produit jaune obtenu est soluble dans l'eau et cette solution donne une coloration violette intense avec le nitroprussiate de sodium. Le précipité contient donc du soufre qui a passé en solution sous forme de sulfure. Dans les mêmes conditions, le sélénium ne conduit pas à cette coloration violette : le séléniure formé reste incolore en présence de nitroprussiate.

Le fluor est mis en évidence à l'état de fluorure de calcium.

La coloration rouge foncé caractéristique des polyséléniures et thioséléniures alcalins permet de penser que du sélénium s'est dissous dans le sulfure de sodium en excès.

Le précipité brun clair présente au microscope une structure

hétérogène : on observe des grains rouge foncé de sélénium, des masses jaune pâle de soufre et des grains plus ou moins orangés. L'analyse, conduite comme ci-dessus, a confirmé la présence de ces deux éléments dont nous avons affaire à un mélange.

L'analyse de la liqueur jaune, effectuée comme celle de la liqueur rouge, ne nous a permis de mettre en évidence que le soufre. Cet élément précipite seul lorsqu'on acidifie par un peu de ClH . La coloration jaune pâle est en accord avec la présence de polysulfure de sodium.

La liqueur incolore finale est constituée par une solution de fluorure de sodium qui ne contient plus ni soufre ni sélénium.

Nous assistons donc à la décomposition progressive, puis complète, du sulfure. Il y a d'abord mise en liberté de soufre et de sélénium; ces éléments se solubilisent ensuite dans le sulfure alcalin, tant que celui-ci est en excès suffisant. Au fur et à mesure de la disparition de cet excès, on assiste à deux nouvelles décompositions : d'abord celle du thioséléniure qui est le moins stable, ce qui explique le passage de la coloration rouge à la jaune, puis celle du polyséléniure qui entraîne la décoloration complète de la solution.

Lors de cette décomposition du sulfure de sodium, on constate un dégagement de chaleur qui est facile à observer avec les solutions très concentrées, c'est-à-dire celles qui réagissent le plus rapidement. On peut aussi utiliser les cristaux d'hydrate à 9 molécules d'eau, mais dans ce cas la réaction se limite à la surface du solide. Si l'on pulvérise finement ces cristaux en présence d'un corps inerte qui joue le rôle de support, comme du verre ou de la fluorine, on obtient un mélange qui réagit activement avec l'hexafluorure et la température s'élève rapidement.

On obtient une réaction encore plus intense en utilisant du sulfure de sodium neutre presque complètement anhydre. Pour le préparer, on maintient dans le vide pendant deux semaines, en présence d'anhydride phosphorique, du sulfure neutre hydraté. Au bout de ce temps, on n'observe plus de diminution de poids par dessiccation. On introduit cette substance dans une ampoule. Pendant cette opération, le sulfure absorbe une petite quantité d'eau provenant de l'humidité atmosphérique, car à l'état anhydre ce corps est hygroscopique. Après avoir extrait l'air du récipient, on introduit de l'hexafluorure. La réaction est immédiate, le dégagement de chaleur important et toute la masse devient brune. Le gaz est introduit jusqu'à cessation de son absorption. Des auréoles jaunes et rouges en certains points du verre indiquent que du soufre et du sélénium ont distillé.

La recherche du soufre et du sélénium libre dans le produit brun obtenu est réalisée en mettant le mélange réduit en poudre en contact avec du sulfure de carbone pendant plusieurs heures. Après filtration, on abandonne le solvant à une évaporation spontanée. Il reste des taches jaunes et rouges qu'il est facile d'identifier par le procédé indiqué pour l'analyse du précipité obtenu

avec la liqueur rouge foncé. On est en présence de soufre et de sélénium libres.

On peut encore s'en rendre compte en mettant le produit brun en contact avec de l'eau. Si le milieu est suffisamment dilué, tout ne se dissout pas : il reste une petite quantité d'un produit brun clair où l'on retrouve les deux éléments en mélange.

La solution aqueuse du produit brun, séparée du mélange solide de soufre et de sélénium, donne au contact d'acide chlorhydrique un dégagement d'hydrogène sulfuré, tandis que se sépare de nouveau une substance brune qui se révèle encore être un mélange des deux éléments. La liqueur est à la fin complètement incolore. La solution contenait donc du polysulfure et du thiosélénure de sodium.

La liqueur chlorhydrique incolore, neutralisée par un peu d'ammoniaque, donne un précipité de fluorure de calcium si on l'additionne d'une solution de chlorure de calcium : ce précipité fournit au contact d'acide sulfurique un dégagement de gaz fluorhydrique reconnaissable à son action sur le verre.

Il reste maintenant à préciser l'existence des polysulfures et thiosélénures alcalins dans le produit brun obtenu. Nous y avons en effet constaté la présence de soufre et de sélénium libres et, comme ces éléments sont solubles dans les solutions de sulfures alcalins, on peut se demander si ce n'est pas l'eau ajoutée qui permet cette formation à partir d'un excès éventuel de sulfure de sodium n'ayant pas réagi.

Nous avons effectué de nombreux lavages du produit brun avec du sulfure de carbone, en laissant chaque fois en contact plusieurs heures et en agitant. Chaque fraction était séparée par décantation, filtrée et abandonnée à une évaporation spontanée. La recherche du sélénium sur les résidus se montra positive au début. Nous cessâmes les extractions lorsque celle-ci se montra négative. A ce moment, le solvant n'enlevait plus de soufre.

Après ces lavages, le produit brun se dissolvait toujours dans l'eau en la teintant fortement en brun. La solution obtenue, traitée par un peu d'acide chlorhydrique, donnait un précipité constitué par un mélange de soufre et de sélénium élémentaires. Le produit brun contient donc bien des polysulfure et thiosélénure de sodium formés lors de la réaction.

D'ailleurs, le dégagement de chaleur avait été tel qu'après avoir vidé le tube, on trouva sur les parois du soufre et du sélénium qui avaient fondu et distillé. Or, il n'est pas nécessaire de chauffer aussi fortement ces éléments avec du sulfure de sodium sec pour provoquer leur combinaison à l'état de polysulfure et thiosélénure.

En résumé, F_2Se décompose à la température ordinaire une solution de sulfure de sodium neutre; le fluor se combine au métal, tandis que le soufre et le sélénium sont libérés. Ces deux éléments peuvent transitoirement passer en solution sous forme de polysulfure et thiosélénure alcalins.

Si le sulfure contient très peu d'eau d'hydratation, la température peut s'élever suffisamment pour provoquer la fusion du soufre et du sélénium mis en liberté et les combiner au sulfure à l'état de polysulfure et thioséléniure de sodium.

$\text{F}_6\text{Se} + 3 \text{SNa}_2 \rightleftharpoons 6 \text{FNa} + 3 \text{S} + \text{Se libres ou combinés à SNa}_2$.

Avec le sulfure anhydre. Nous avons étalé sur la paroi interne d'un petit ballon un peu d'une solution très concentrée de sulfure de sodium neutre. En faisant le vide et en maintenant l'appareil vers 50° à 60° C, on arrive rapidement à obtenir une mince couche de sulfure solide. On conserve ensuite le ballon sous un vide inférieur à 1 mm de mercure en présence d'anhydride phosphorique. Au bout de quelques jours, on introduit de l'hexafluorure de sélénium sec. On n'observe aucune réaction à la température ordinaire, même au bout de plusieurs jours. Le produit reste blanc et, si l'on extrait tout le gaz, on ne retrouve ni fluor ni sélénium en combinaison avec le sulfure.

Par contre, il suffit de faire pénétrer dans le ballon quelques centimètres cubes d'air non desséché pour observer l'apparition de taches jaunes et orange. Si l'on introduit de l'air desséché par de l'anhydride phosphorique, le phénomène ne se produit pas.

En abandonnant plusieurs jours le petit ballon dans lequel on a introduit un peu d'air humide, on observe une augmentation progressive de l'intensité de la coloration. On enlève finalement l'hexafluorure en excès et l'on fait pénétrer quelques centimètres cubes d'eau. On obtient une solution incolore de fluorure et il reste un résidu constitué par un mélange de soufre et de sélénium. La petite quantité d'eau introduite avec l'air a été suffisante pour transformer tout le sulfure.

F_6Se est sans action à la température ordinaire sur le sulfure de sodium neutre rigoureusement sec. La moindre trace d'humidité suffit à provoquer la réaction.

Polysulfure de sodium.

En solution aqueuse. Du polysulfure de sodium a été préparé en saturant de soufre une solution de sulfure de sodium maintenue à l'ébullition. La liqueur brun foncé obtenue a été filtrée après refroidissement.

L'hexafluorure réagit à la température ordinaire sur cette solution en donnant un abondant précipité jaune pâle de soufre, en même temps que l'on observe une décoloration progressive du liquide. La solution devient ensuite incolore et l'absorption de gaz ne se produit plus.

Le précipité est séparé, lavé et séché. Il est constitué en grande partie par du soufre, mais contient aussi une petite quantité de sélénium.

La liqueur incolore finale est une solution de fluorure de sodium.

En résumé, F_6Se décompose une solution de polysulfure de sodium en libérant du soufre et du sélénium. Le fluor se combine au métal :



Polysulfure anhydre. Nous avons soumis à la fusion aqueuse un mélange de soufre et de sulfure de sodium hydraté avec 9 molécules d'eau, dans les proportions correspondant à la formule théorique $S_n Na_2$. Le liquide brun foncé obtenu est alors soumis à une dessiccation sous vide en le maintenant vers $100^\circ C$ en présence d'anhydride phosphorique. Il reste ainsi une poudre jaune clair que l'on pulvérise et sèche de nouveau.

Ce produit est mis en présence d'hexafluorure sec. On n'observe aucune action ni aucune absorption de gaz, même en élevant la température jusqu'à $250^\circ C$. En chauffant plus fort, on obtient un dépôt de soufre sur les parois froides de l'ampoule, mais l'absorption de gaz n'est pas notable. A la longue, le produit devient très foncé et le verre est attaqué. Le polysulfure perd de plus en plus de soufre et évolue vers le sulfure SNa_2 . On ne peut alors plus dire si F_6Se réagit sur le polysulfure ou sur le sulfure libéré.

En résumé, jusque $250^\circ C$, F_6Se est sans action sur le polysulfure de sodium anhydre.

Hyposulfite de sodium.

Le contact d'hexafluorure de sélénium avec une solution d'hyposulfite de sodium N/10 pendant quelques jours produit à l'intérieur du liquide un précipité de sélénium amorphe rouge, tandis que le gaz est progressivement absorbé. On sépare le solide et on le lave, puis on en chauffe une petite quantité avec du carbonate de sodium. Après dissolution dans un peu d'eau du produit obtenu, on ne constate pas de coloration violette par addition de nitroprussiate de sodium. Le sélénium précipité est donc exempt de soufre.

Pour évaluer la quantité de sel entrée en réaction, on place dans un petit ballon 125 cm^3 de solution d'hyposulfite N/10 $\times 0,9845$. On introduit de l'hexafluorure dont on mesure la quantité absorbée par différence entre le volume initial et le volume final. En deux jours, on a observé une diminution de $39,3\text{ cm}^3$ (ramenés à $0^\circ C$ et 760 mm de mercure).

Le sélénium est séparé par filtration sur une plaque de verre fritté, puis on dose l'excès d'hyposulfite par de l'iode N/10. Nous en avons utilisé $17,5\text{ cm}^3$.

Comme 1 cm^3 de la solution d'iode correspond à $1,031\text{ cm}^3$ de la solution d'hyposulfite, le volume de cette dernière qui est entré en réaction est de $125 - 17,5 \times 1,031 = 107\text{ cm}^3$. Il correspond à

$$107 \times 0,9845$$

$$1.000 \times 10$$

molécule de $S_2O_3Na_2$. Pour 1 molécule de F_6Se , l'on obtient donc

$$\frac{107 \times 0,9845 \times 22.400}{1.000 \times 10 \times 39,3} = 6,004 \text{ molécules de thiosulfate.}$$

Le sélénium séparé pèse 0,1057 g. La quantité théorique correspondant au volume gazeux absorbé est de

$$\frac{39,3 \times 79}{22.400} = 0,138 \text{ g.}$$

Nous n'avons donc recueilli que 76 % du sélénium présent dans l'hexafluorure consommé. Un quart de celui-ci est resté en solution et nous l'avons en effet retrouvé dans la liqueur de dosage contenant l'excès d'hyposulfite.

Un autre essai, réalisé dans des conditions identiques, a donné les résultats suivants :

— Volume de F_6Se absorbé ($0^\circ C$, 760 mm de mercure) 39,9 cm³

— Hyposulfite entré en réaction : 103,16 cm³ de solution $N/10 \times 0,9845$, soit 5,76 molécules de $S_2O_3Na_2$ pour une de F_6Se .

Le sélénium pesé, 0,1305 g au lieu de 0,139 g théorique pour la quantité de gaz absorbé, représente cette fois 94 % de l'ensemble. Cet élément est exempt de soufre au moment où il se sépare de l'hyposulfite.

Le fluor est présent dans la solution à l'état de fluorure alcalin. On le caractérise au moyen de chlorure de calcium.

L'hexafluorure réagit donc comme l'iode vis-à-vis de l'hyposulfite, chacun des atomes de fluor se comportant comme un atome d'iode, ce qui conduit à admettre qu'il se forme en même temps du tétrathionate. Ce corps est en effet sans action sur F_6Se .

En utilisant une solution saturée d'hyposulfite, nous observons les mêmes actions. L'absorption est totale en quelques jours, mais le précipité qui se forme est de teinte plus pâle et constitué par un mélange de soufre et de sélénium.

Il s'agit là d'une réaction secondaire, peut-être due à la décomposition du tétrathionate en présence de l'hyposulfite concentré. Si l'on mélange en effet une solution diluée d'hyposulfite ayant réagi avec F_6Se sans précipitation de soufre avec une solution saturée d'hyposulfite, on observe immédiatement un précipité mixte de soufre et de sélénium.

En résumé, F_6Se réagit à la température ordinaire sur les solutions aqueuses d'hyposulfite de sodium en formant du fluorure de sodium et en libérant du sélénium qui se sépare à l'état élémentaire. Le précipité obtenu peut contenir du soufre si la solution d'hyposulfite est très concentrée.



Sulfite de sodium neutre.

De l'hexafluorure de sélénium, mis en contact avec une solution saturée de sulfite de sodium, ne donne aucune réaction immédiate; mais, au bout de quelques jours, on constate qu'une partie importante du volume gazeux a été absorbée et il est facile de montrer la présence de sélénium dans la solution par une simple acidification au moyen de ClH . Il se forme aussitôt un précipité de sélénium amorphe rouge. On explique ce fait par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfite qui a donné naissance à de l'anhydride sulfureux, lequel a réduit à l'état de sélénium une combinaison oxygénée soluble de ce métalloïde produite dans la réaction.

A côté de ce sélénium, on trouve aussi du fluor. Au bout de deux jours, la solution saturée laisse apparaître à sa surface des pellicules cristallines qui tombent ensuite et se rassemblent au fond du récipient. Ces cristaux, rapidement lavés plusieurs fois avec un peu d'eau, laissent dégager au contact de l'acide sulfurique du gaz fluorhydrique que l'on met en évidence par son action sur le verre. L'acide sulfurique ne produit pas de dégagement simultané d'anhydride sulfureux, ce qui montre que le sulfite a été éliminé par les lavages.

Pour rechercher les sulfates, on ajoute à une solution aqueuse des cristaux un peu de formaldéhyde et l'on acidifie au moyen d'acide chlorhydrique, de façon à complexer les traces éventuelles de sulfite. De l'acide borique est également ajouté pour complexer le fluorure. Finalement, avec un peu de chlorure de baryum il se forme un précipité de sulfate exempt de fluorure, comme on peut le constater à l'absence de dégagement de gaz fluorhydrique lorsqu'on met ce précipité en présence d'acide sulfurique.

Le sodium est aussi mis en évidence dans ces cristaux à l'état d'acétate triple avec le zinc et l'uranyle.

Ces cristaux paraissent donc constitués par un mélange de fluorure et de sulfate de sodium.

Une dernière constatation peut être faite sur le sulfite dont le pH initial pouvait être situé aux environs de 10. Après quelques jours de contact avec l'hexafluorure, on observait une acidification et le pH s'était abaissé jusque vers 5.

Il nous est alors apparu nécessaire de préciser la forme sous laquelle se présentait le sélénium dans la liqueur, puis de rechercher si la réaction entraînait la formation de sulfate de sodium et d'en effectuer le dosage; la présence de ce sel pouvait provenir en effet du sulfate qu'il est difficile d'éliminer totalement du sulfite initial.

Nous avons tout d'abord cherché à nous rendre compte de la présence éventuelle de séléniates, ce qu'il était important de connaître pour réaliser le dosage du sulfate de sodium, le séléniates de baryum étant insoluble, comme le sulfate de baryum.

Une solution de séléniates de sodium pure, en particulier

exempte de sélénite, a été préparée de la manière suivante. On ajoute à une solution aqueuse d'anhydride sélénieux une solution de nitrate d'argent. Il se forme un précipité blanc dense de sélénite d'argent que l'on lave soigneusement par des décantations successives. On traite alors ce sélénite par de l'eau de brome qui l'oxyde à l'état de séléniate. L'acide bromhydrique formé déplace l'acide séléinique et donne un précipité de bromure d'argent. Finalement, la solution d'acide séléinique se décolore et l'on ne décèle plus de brome libre extractible par du tétrachlorure de carbone, ce qui indique que l'on avait encore un excès de sélénite d'argent non transformé. On sépare le précipité par filtration et l'on neutralise ensuite exactement au moyen d'une solution de soude en présence de phénolphtaléine.

Cette solution de séléniate de sodium donne facilement un précipité blanc avec du chlorure de baryum, même en milieu légèrement acide. Le séléniate de baryum peut être identifié en le traitant à l'ébullition par de l'acide chlorhydrique pur; on observe alors un dégagement de chlore, tandis que le sélénium, passé en solution à l'état de sélénite, est caractérisé au moyen de gaz sulfureux qui le précipite sous forme élémentaire rouge.

La solution de sulfite utilisée pour nos essais avec F_2Se fut additionnée d'un peu de la solution de séléniate de sodium préparée ci-dessus. Le sulfite est complexé en ajoutant une solution de formaldéhyde à 35 % et en acidifiant par de l'acide chlorhydrique dilué au quart, jusqu'à virage au rouge de l'hélianthine. L'introduction de chlorure de baryum dans cette liqueur conduit à la formation d'un précipité de sulfate et de séléniate de baryum. Ce dernier peut être mis en évidence dans le mélange au moyen d'acide chlorhydrique à l'ébullition, comme nous l'avons indiqué précédemment.

Donc, quand il existe du séléniate dans la solution de sulfite, on peut le mettre en évidence après sa séparation de la liqueur à l'état de séléniate de baryum, en même temps que le sulfate.

Plusieurs essais effectués dans les précédentes conditions avec une solution saturée de sulfite ayant absorbé de l'hexafluorure n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de séléniate de sodium.

N'étant pas oxydé à l'état de séléniate, le sélénium pouvait se trouver dans la solution sous forme de sélénite, l'acide sélénieux se salifiant au contact du sulfite neutre dont la réaction est fortement alcaline. Mais il était aussi autorisé de penser que le sélénium qui aurait dû précipiter à l'état élémentaire en avait été empêché par suite de sa solubilisation dans la liqueur sulfiteuse à l'état de sélénosulfate SeSO_3Na_2 et sélénotrithionate $\text{SeS}_2\text{O}_6\text{Na}_2$. C'est par ce procédé en effet que РАТНКЕ (37) effectua pour la première fois en 1865 la préparation de ces sels.

Pour différencier ces deux possibilités, nous avons fait les quelques essais suivants.

Nous avons d'abord préparé une solution de sélénium dans une

liqueur sulfiteque portée à l'ébullition. Nous avons ensuite comparé les propriétés de ce mélange, qui contient encore du sulfite en excès, à celles d'une solution de sulfite à laquelle on ajoute du sélénite de sodium.

Dans un cas, le sélénium n'est pas oxydé; dans l'autre, il l'est à l'état sélénieux. Ces deux formes peuvent être différenciées par leur comportement vis-à-vis du formol et de l'acide acétique. Nous avons ajouté du fluorure acide de potassium aux deux liqueurs à comparer, de façon à nous trouver dans les mêmes conditions que celles du sulfite qui a été mis en contact avec F_2Se (mêmes substances et pH identique). Cette addition ne modifie d'ailleurs en rien les résultats obtenus avec les réactifs indiqués.

	Solution de formaldéhyde à 40 %	Large addition d'acide acétique
Solution de Se dans le sulfite + FK.FH jusqu'à pH5.	précipité rouge sombre <i>immédiat</i> de sélénium amorphe.	précipité rouge <i>immédiat</i> de sélénium amorphe.
Solution de sulfite et de sélénite + FK.FH jus- qu'à pH5.	<i>pas de précipité immé-</i> <i>diat</i> ; sélénium appa- raissant lentement au bout de plusieurs di- zaines de minutes ou plus.	<i>pas de précipité immédiat</i> , quelquefois lente préci- pitation au bout d'une journée.

L'instabilité des dérivés thioséléniés vis-à-vis des réducteurs et des acides, même faibles, permet donc de les déceler en présence de quantités importantes de sulfite. Les deux réactions essayées avec une solution de sulfite ayant réagi avec F_2Se n'ont donné lieu à aucun précipité immédiat.

Dans la liqueur de réaction, le sélénium se trouve donc à l'état de sélénite de sodium.

Recherche et dosage du sulfate de sodium. — Parmi les méthodes utilisées pour le dosage des sulfates en présence des sulfites, nous avons choisi celle qui consiste à former un complexe bisulfiteque en présence de formaldéhyde et à précipiter l'ion SO_4^{2-} à l'état de sel de baryum. L'inconvénient de ce procédé est de nécessiter une précipitation à froid du sulfate de baryum. D'autre part, le fluorure de sodium formé aussi dans la réaction produit du fluorure de baryum dont une partie précipite, en même temps que le sulfate. On l'éliminera en le solubilisant au moyen de lavages répétés à chaud avec de l'acide chlorhydrique; une petite quantité de sulfate de baryum sera aussi solubilisée. Nous effectuerons d'abord un dosage du sulfate contenu initialement dans le sulfite, puis un second sur le sulfite ayant réagi avec l'hexafluorure, dans les mêmes conditions de concentration et de temps

de contact. Les deux résultats permettront de connaître la quantité de sulfate formée. La réaction avec F_6Se étant lente, il était nécessaire d'avoir constamment un excès de gaz au-dessus de la solution de sulfite. Le volume gazeux consommé par le sulfite a donc été mesuré par différence entre le volume initial introduit et le volume restant après absorption.

20 cm³ de solution saturée de sulfite de sodium neutre ont été mis en contact avec un excès d'hexafluorure de sélénium. Au bout de quatre jours, on enlève le gaz surmontant la liqueur en faisant le vide plusieurs fois à la trompe à eau après avoir fait rentrer de l'azote. Le volume gazeux absorbé, évalué dans les conditions normales de température et de pression, était d'environ 80 cm³. On ajoute alors 20 cm³ de solution de formaldéhyde à 35 %, puis sans tarder de l'acide chlorhydrique dilué au quart, jusqu'à virage au rouge de l'hélianthine. On complète avec de l'eau de manière à avoir exactement 100 cm³ de liqueur. On prélève quatre fractions de 20 cm³ du mélange qui, après dilution chacune avec 90 cm³ d'eau, serviront à exécuter quatre dosages des sulfates au moyen du chlorure de baryum. Ces opérations doivent être exécutées rapidement, de façon à éviter l'oxydation par l'air du sulfite qui n'est pas encore complexé, et aussi à empêcher toute précipitation de sélénium qui peut se produire en présence du formol, si le milieu n'est pas encore assez acide ou trop concentré. Après addition de chlorure de baryum en léger excès, on laisse reposer une journée, de façon à avoir une sédimentation totale du précipité. Celui-ci est très légèrement rose, montrant ainsi qu'un peu de sélénium s'est séparé de la liqueur.

On effectue d'abord quatre lavages à l'eau, suivis de soigneuses décantations. On procède ensuite à trois traitements à l'ébullition avec chaque fois 2 cm³ d'acide chlorhydrique pur, puis 50 cm³ d'eau qui éliminent le fluorure de baryum par solubilisation. Un des précipités, qui avait été calciné et pesé dans une capsule de platine, a donné au contact d'acide sulfurique une trace de gaz fluorhydrique à peine visible par son action sur le verre.

Finalement, les quatre précipités sont lavés jusqu'à cessation de réaction des eaux de lavage avec le nitrate d'argent; on incinère les filtres, calcine et pèse les résidus.

Les tableaux suivants donnent les résultats obtenus lors de deux dosages effectués comparativement avec la solution primitive de sulfite prise comme témoin.

1^{er} dosage.

F_6Se absorbé (0° C, 760 mm de Hg)	SO_4Ba dans le sulfite ayant réagi avec F_6Se	SO_4Ba dans la solution témoin de sulfite
79,0 cm ³	0,5384 g	0,3708 g
	0,5375	0,3685
	0,5414	0,3703
	Moyenne : 0,5391 g	Moyenne : 0,3698 g

Pour l'ensemble de la réaction, le sulfate de baryum trouvé en plus est de 5 (0,5391 — 0,3698) = 0,8465 g, ce qui correspond pour une molécule de F_6Se à

$$\frac{0,8465 \times 22.400}{233,4 \times 79} = 1,03 \text{ molécule de sulfate.}$$

2° dosage.

F_6Se absorbé (0° C, 760 mm de Hg)	SO_4Ba dans le sulfite ayant réagi avec F_6Se	SO_4Ba dans la solution témoin de sulfite
86.0 cm3	0,631 g 0,632 0,634 0,631	Moyenne : 0,4394 g 0,4442 0,4391 0,440
	Moyenne : 0,6315 g	Moyenne : 0,4406 g

Pour l'ensemble de la réaction, le sulfate de baryum trouvé en plus est de 5 (0,6315 — 0,4406) = 0,9545 g, ce qui correspond pour une molécule de F_6Se à

$$\frac{0,9545 \times 22.400}{233,4 \times 86} = 1,06 \text{ molécule de sulfate.}$$

Nous pouvons déduire de ces dosages qu'à une molécule de F_6Se correspond la formation d'une molécule de sulfate de sodium.

Dans d'autres essais, il nous a été facile de doser le sélénium passé en solution au moyen d'une simple acidification par l'acide chlorhydrique; il apparaît un précipité de sélénium que l'on pèse. Nous avons ainsi exactement retrouvé tout le sélénium correspondant au volume d'hexafluorure absorbé.

Nous pouvons donc conclure que le sulfite de sodium neutre en solution aqueuse est oxydé à l'état de sulfate par l'hexafluorure dont le sélénium se transforme en sélénite et le fluor en fluorure, en réalisant quantitativement la réaction suivante :



Sulfite de sodium sec.

Nous avons desséché du sulfite de sodium neutre en le maintenant dans le vide en présence d'anhydride phosphorique, jusqu'à ce que la masse possède un poids constant.

Un peu de ce produit est disposé dans une nacelle de téflon et chauffé progressivement au bain de sable. On n'observe pas de réaction avant 200° C. A ce moment, il se produit un rosissement très lent du sulfite, et le volume gazeux diminue peu à peu. On élève la température jusqu'à 270° C. On ne constate plus de variation sensible du volume gazeux. La durée totale du chauffage a été de 4 heures.

Après refroidissement de l'appareil, on ne note pas d'attaque du verre et l'hexafluorure en excès ne contient pas de fluorure de silicium. Le mélange gazeux présente des propriétés réductrices vis-à-vis d'une solution de permanganate de potassium qu'il décolore. Il s'est peut-être formé de l'anhydride sulfureux.

Le produit solide présente une teinte plus pâle que celle qu'il possédait à chaud et ne se montre pas complètement soluble dans l'eau froide. En filtrant la solution, on sépare un résidu de sélénium libre. Ce qui passe est incolore et donne un précipité de sélénium amorphe lorsqu'on l'acidifie par de l'acide chlorhydrique. La liqueur contient donc du sélénite de sodium.

Enfin, le chauffage du même produit salin avec de l'acide sulfurique dégage, outre de l'anhydride sulfureux, du gaz fluorhydrique qui est caractérisé par son action sur le verre.

Pour la recherche et le dosage des sulfates formés dans la réaction, on opère exactement comme nous l'avons fait dans le cas de la solution aqueuse de sulfite : on effectue un dosage témoin et l'on évalue par différence les sulfates formés. Les prises d'essai de sulfite ont été de 1,8921 g pour le témoin et de 1,5983 g pour la réaction. Chaque analyse a porté sur 3/20 de la prise d'essai correspondante.

F ₆ Se absorbé (0° C. 760 mm de Hg)	SO ₄ Ba dans le sulfite ayant réagi avec F ₆ Se	SO ₄ Ba dans le sulfite témoin
53,0 cm3	0,2245 g	0,0318 g
	0,2250	
	0,2259	
	Moyenne : 0,2248 g	Moyenne : 0,0322 g

En ramenant le témoin à la prise d'essai de la réaction, on trouve

$$\frac{0,0322 \times 1,5983}{1,8921} = 0,0272 \text{ g.}$$

Pour l'ensemble de la réaction, le sulfate de baryum trouvé en plus est de $\frac{20}{3}$ (0,2248 — 0,0322 = 1,317 g, ce qui correspond pour une molécule de F₆Se à

$$\frac{1,317 \times 22.400}{233,4 \times 53} = 2,38 \text{ molécules de sulfate.}$$

Le dosage du sélénium effectué simultanément a donné pour le sélénium dissous 0,147 g et pour le sélénium libre 0,015 g, soit un total de 0,162 g, ce qui correspond à 85 % de la quantité contenue dans l'hexafluorure absorbé. Ce résultat tend à montrer que

le volume de F_6Se ayant effectivement réagi est plus faible que celui mesuré par différence par le procédé indiqué ci-dessus.

En résumé, F_6Se agit sur le sulfite de sodium neutre sec à partir de $200^\circ C$ en donnant naissance à du fluorure de sodium et en libérant du sélénium dont une partie est oxydée à l'état de sélénite alcalin. Une partie du sulfite est transformée en sulfate.

Tétrathionate de sodium.

Une quantité de tétrathionate de sodium voisine de 2 g a été placée avec un peu d'eau dans une ampoule de manière à former une solution saturée surmontant un petit résidu de cristaux non dissous. De l'hexafluorure, introduit au-dessus du liquide, a montré une très lente diminution de volume, seulement visible au bout d'une semaine.

Comme les solutions de tétrathionates ne sont pas stables et montrent un début d'altération en quelques jours, on peut penser que la légère variation de volume observée est attribuable à l'action de F_6Se sur les produits de décomposition du thionate alcalin.

On peut conclure que F_6Se a une action sensiblement nulle à la température ordinaire sur les solutions de tétrathionate de sodium.

SÉLÉNIURES.

Sélénure d'antimoine.

Du sélénure Se_3Sb_2 a été préparé en combinant par fusion des proportions de sélénium et d'antimoine correspondant à celles de la formule indiquée. Ce produit, dont l'identité a été vérifiée par son spectrogramme de Rayons X, a été chauffé progressivement dans l'hexafluorure.

Aucune réaction n'a été observée jusqu'à $250^\circ C$ environ. A cette température, il se produisit une libération de sélénium et une substance blanche vint se fixer sur les parois de l'appareil. Elle était constituée par du fluorure d'antimoine F_3Sb et l'analyse n'a pu mettre en évidence la formation de pentafluorure.

En résumé, F_6Se réagit sur le sélénure d'antimoine Se_3Sb_2 à partir de $250^\circ C$ environ. Le fluor se combine à l'antimoine sous forme de trifluorure et le sélénium est libéré à l'état élémentaire :



Sélénure de silicium.

La préparation de sélénure Se_2Si a été réalisée en portant au rouge à l'abri de l'air un mélange de proportions théoriques des éléments. On effectue une pulvérisation du solide obtenu avec une petite quantité de sélénium, en opérant en l'absence d'humidité. On chauffe de nouveau au rouge et distille ensuite sous vide l'excès de sélénium. Le produit final est brun clair. Il est entièrement destructible par l'eau en donnant un dégagement d'hydro-

gène sélénié, sans laisser de résidu solide de sélénium ou de silicium.

Cette substance se montre sans action sur F_6Se à la température ordinaire, même au bout de plusieurs jours. Par chauffage, on obtient une combustion plus ou moins vive à partir de $130^\circ C$ pouvant donner lieu à une incandescence, tandis que du sélénium libéré forme un dépôt pulvérulent rouge. Le volume gazeux augmente et la présence de fluorure de silicium est mise en évidence après l'avoir extrait à l'aide d'une pompe à mercure. On introduit une seconde fois de l'hexafluorure, de façon à opérer avec un excès de gaz.

Le résidu solide, additionné d'eau, fournit un dégagement d'hydrogène sélénié, montrant ainsi qu'une partie du séléniure introduit a échappé à l'action de F_6Se . Ce fait peut s'expliquer par le manque d'homogénéité du milieu : la chaleur dégagée par la réaction provoque en certains points la fusion du sélénium, qui recouvre ainsi d'une gangue protectrice une partie du séléniure.

En résumé, F_6Se est sans action à la température ordinaire sur le séléniure de silicium Se_2Si . Au-dessus de $130^\circ C$ environ, la combinaison du fluor au silicium entraîne une libération de sélénium sous forme élémentaire :



Séléniure d'aluminium.

Le chauffage dans F_6Se de séléniure d'aluminium Se_3Al_2 préparé par union directe des éléments n'a pas permis de mettre en évidence une réaction au-dessous de $500^\circ C$. Une transformation très lente se traduit par un rougissement progressif du solide. Après refroidissement, le sélénium libre est caractérisé par extraction à l'aide de sulfure de carbone.

Ainsi, F_6Se réagit sur le séléniure d'aluminium Se_3Al_2 au-dessus de $500^\circ C$ en libérant du sélénium. Vers $600^\circ C$, la réaction est encore faible.

Séléniure stanneux.

Nous avons chauffé du séléniure stanneux $SeSn$ finement pulvérisé préparé par union directe des éléments dans de l'hexafluorure de sélénium. Vers $220^\circ C$, nous avons observé une réaction accompagnée d'un nuage rouge de sélénium.

L'analyse du résidu, conduite comme il est indiqué à l'action de F_6Se sur l'étain, montra qu'il s'était formé du fluorure stanneux et du sélénium libre.

Il restait un peu de séléniure non transformé protégé par du sélénium fondu.

En résumé, à partir de $220^\circ C$, le séléniure stanneux est décomposé sous l'influence de F_6Se : le métal passe à l'état de fluorure stanneux et du sélénium est libéré :



Sélénure de plomb.

Nous avons utilisé des échantillons de SePb purs et secs préparés soit par voie humide, soit par voie sèche. Tous ces produits, finement pulvérisés, mis en contact avec l'hexafluorure de sélénium ont manifesté dès la température ordinaire un échauffement rapide suivi d'une réaction vive. On observait alors la formation d'un nuage de sélénium rouge pulvérulent. Il restait dans l'appareil une masse solide rougeâtre.

L'analyse de cette substance, de la manière indiquée pour l'étude du produit de réaction de F₆Se avec le plomb a révélé la présence d'une forte proportion de fluorure F₂Pb, de sélénium libre, et d'un peu de sélénure de plomb qui n'avait pas réagi.

La réaction est donc :



Nous avons cherché à déterminer la température à partir de laquelle on observe une transformation du sélénure.

On porte le solide à -78°C à l'aide de neige carbonique et on le met en présence de l'hexafluorure maintenu au préalable à la même température. On abandonne alors à un lent réchauffement. Le système est revenu à la température ordinaire sans que l'on ait pu se rendre compte d'une réaction entre le gaz et le sélénure. En sortant le produit de l'appareil, on constate cependant qu'une transformation a eu lieu. Comparée à la couleur noire du sélénure que l'on avait introduit, celle du produit final se montrait légèrement brune. La présence de sélénium libre dans cette substance est mise en évidence en dissolvant sélectivement ce métalloïde au moyen de sulfure de carbone. Du fluorure de plomb est aussi présent.

Il s'est donc produit pendant le réchauffement progressif une réaction très partielle, car il n'y a pas eu de forte élévation de température due à la chaleur dégagée.

F₆Se décompose donc le sélénure de plomb à la température ordinaire en formant du fluorure de plomb en en libérant du sélénium. La chaleur dégagée peut entraîner une élévation rapide de la température conduisant à une combustion vive :



Permanganate de potassium.

Un excès d'hexafluorure de sélénium est mis en présence de 10 cm³ d'une solution aqueuse environ N/10 de permanganate de potassium. Au bout de plusieurs jours, on observe une diminution très faible du volume gazeux, de 1 à 2 cm³. En laissant le contact se prolonger plus longtemps encore, trois à quatre semai-

nes, on absorbe de nouveau quelques centimètres cubes de gaz. En fait, le permanganate s'altère et le verre se colore en brun par suite de la formation d'un dépôt d'oxyde de manganèse. La même solution, conservée à part, fournit une décomposition analogue, mais nettement moindre.

La liqueur finale contient très peu de sélénium. L'hexafluorure ne réagit donc pas sensiblement avec le permanganate de potassium. Il semble cependant favoriser sa décomposition.

En résumé, F_6Se est dépourvu d'action sensible à la température ordinaire sur les solutions de permanganate de potassium.

Ferrocyanure de potassium.

On met en présence d'un excès d'hexafluorure une solution aqueuse à 10 % de ferrocyanure de potassium; sa couleur est très pâle et peu visible. Au bout de quelques jours, la liqueur est colorée en jaune intense et contient du ferrocyanure.

Nous observons en effet des différences de comportement vis-à-vis de certains réactifs entre la solution de ferrocyanure initiale et la liqueur obtenue après réaction.

	Liqueur initiale	Liqueur après réaction
Sel ferreux : Cl_2Fe	précipité blanc	précipité bleu
Nitrate cuivrique	précipité rouge	précipité verdâtre
Nitrate d'argent	précipité blanc	précipité rouge
	ferrocyanure	ferricyanure

Nous observons donc une oxydation du ferrocyanure par l'hexafluorure en milieu aqueux. Dans la solution, nous retrouvons du sélénium à l'état de sélénite ainsi que du fluor sous forme de fluorure.

En résumé, à la température ordinaire, F_6Se oxyde les solutions aqueuses de ferrocyanure de potassium en donnant naissance à du ferricyanure .



Ferricyanure de potassium.

Une solution à 10 % de ferricyanure de potassium est mise en présence d'hexafluorure. Au bout d'une dizaine de jours, la liqueur est devenue violacée et l'on constate dans l'atmosphère de l'appareil une forte odeur cyanhydrique.

La liqueur bleuit rapidement au contact de l'air et il se forme

finalement un précipité de même couleur que l'on sépare facilement par filtration. Ce produit ne semble pas être du bleu de Prusse, car contrairement à ce dernier il est facilement retenu d'une manière complète par les filtres.

La solution violette filtrée, additionnée d'un grand excès d'alcool, laisse déposer quelques fines gouttelettes huileuses noires qui peuvent être facilement dissoutes dans un peu d'eau en la colorant en violet intense. Cette solution donne des précipités de couleurs variées : bleuâtre avec les sels de Pb^{++} , vert avec ceux de Cu^{++} et Ni^{++} , gris violet avec Cd^{++} et Mn^{++} , bleuâtre avec Zn^{++} , brun rouge avec Co^{++} . Ces caractères sont ceux du « perferri-cyanure de potassium », considéré par L. Cambi (38) en 1911 comme un aquo-ferripentacyanure de potassium, de formule $Fe [(CN)_5OH_2]K_2$. Ce produit est obtenu par l'action du chlore naissant sur le ferricyanure de potassium. Mais l'iode peut effectuer la même transformation et l'action de cet halogène permet à STAEDLER (39) en 1869 d'observer pour la première fois sa formation.

L'odeur cyanhydrique constatée à l'ouverture de l'appareil peut s'expliquer par la perte d'un groupement (CN) lors du passage de l'hexacyanure au pentacyanure.

Le ferricyanure de potassium est donc oxydé en solution aqueuse par l'hexafluorure de sélénium en formant un aquo-ferripentacyanure.

Verre.

P. LEBEAU (3) avait observé l'attaque du verre au rouge sous l'action de l'hexafluorure en formant du fluorure de sélénium, de l'anhydride sélénieux et de l'oxygène.

A 500° C, A. A. BANKS et A. J. RUDGE (6) n'observèrent aucun changement de volume après un chauffage de dix minutes dans le Pyrex. A 700° C, une réaction avec le verre apparut.

De l'hexafluorure longuement desséché sur de l'anhydride phosphorique est introduit dans un tube de Pyrex que l'on a au préalable chauffé sous vide à 600° C. Le gaz est maintenu en contact avec le verre à cette température pendant une demi-heure. On n'observe pas de zone de dépolissage à l'endroit chauffé. Après refroidissement de l'appareil, on ne peut caractériser de fluorure de silicium par son action sur l'eau dans le gaz restant. Le lavage du tube avec un peu d'eau ne permet pas d'extraire de sélénium sous forme sélénieuse.

Il n'y a donc pas eu de réaction.

En répétant la même expérience à 700° C, on obtient une attaque rapide du verre. Le fluorure de silicium est abondant dans l'atmosphère du tube et l'eau de lavage contient du sélénium.

Nos résultats sont donc en accord avec ceux des auteurs cités.

F_2Se attaque le verre Pyrex au-dessus d'une température comprise entre 600° et 700° C.

L'action sur le verre en présence d'eau a été déterminée en abandonnant de l'hexafluorure pendant une semaine dans un récipient en Pyrex contenant de l'eau. Au bout de ce temps, nous avons dégazé le liquide par un courant d'air sous pression réduite (Cf. solubilité de F_6Se dans l'eau). La recherche du sélénium au moyen de l'anhydride sélénieux s'est montrée négative.

La même expérience, répétée sur de la poudre du même verre pendant une durée de deux mois, a donné dans des conditions identiques un léger précipité de sélénium.

En présence d'eau, F_6Se se montre donc pratiquement sans action à la température ordinaire sur le verre Pyrex.

TETRAFLUORURE DE SÉLÉNIUM

Bibliographie

En 1907, P. LEBEAU (3), en faisant passer à la température ordinaire un courant lent de fluor sur du sélénium contenu dans une nacelle en cuivre, recueillit, à côté d'un peu d'hexafluorure gazeux, un liquide incolore qu'il considéra, à la suite de déterminations analytiques bien concordantes, comme étant du tétrafluorure F_4Se . W. RAMSAY (22) ayant attribué cette obtention de composé moins fluoré à l'action réductrice du cuivre des appareils, P. LEBEAU (3) montra que le même produit se forme aussi dans des récipients de verre ou de platine.

En 1928, E. B. R. PRIDEAUX et C. B. COX (40) traitent le tétrachlorure Cl_4Se par le fluorure d'argent. Le liquide résultant de cette action, purifié par distillation, permet aux auteurs de déterminer quelques propriétés de F_4Se .

A partir de 1952, de nombreuses recherches ont été effectuées, tant sur les propriétés physiques que chimiques du tétrafluorure. Ces dernières sont orientées principalement vers la formation de complexes avec un grand nombre de fluorures. Ces travaux récents sont dus à E. E. AYNSLEY, R. D. PEACOCK, P. L. ROBINSON (32, 41) et N. BARTLETT (42).

Une utilisation pratique de F_4Se est signalée en 1955 par C. GRITMAN, C. A. TOCE et R. BROUSSARD (43). Une proportion de 0,05 à 0,15 % de ce liquide, ajoutée à l'électrolyte des accumulateurs du type $Pb-SO_4H_2$, permet d'augmenter l'intensité du courant de charge et empêche la sulfatation. Les dérivés Br_4Se , Cl_4Se , Cl_2Se_2 , Cl_2OSe , Br_2OSe possèdent la même propriété.

PRÉPARATION.

Deux procédés ont été utilisés.

L'union directe des éléments a été la méthode généralement adoptée. « Le fluor réagit sur le sélénium à $0^\circ C$ pour donner le tétrafluorure. Au-dessus de $100^\circ C$, ou bien avec du fluor plus concentré qui élève la température dans la zone de réaction, le principal produit obtenu est F_4Se gazeux; aussi est-il nécessaire, si l'on veut obtenir un bon rendement en F_4Se , d'employer une couche très mince de sélénium sur une surface bien refroidie. Cet élément fut donc étalé sur le fond plat d'un récipient à large base, desséché à $200^\circ C$ dans le vide et partiellement distillé sur

les parois Il fut alors traité par un mélange à parties égales de fluor et d'azote à la vitesse de 1 litre à l'heure, l'appareil étant refroidi dans de la glace. Après la réaction, le produit liquide qui, pour la plus grande part, était resté avec le sélénium en excès, fut distillé et fractionné dans le vide » (AYNSLEY, PEACOCK et ROBINSON) (41).

L'autre méthode, due à E. B. R. PRIDEAUX et C. B. COX (40), est basée sur l'échange des halogènes dans la réaction :



« 4 à 5 parties de FAg préparé par la méthode de RUFF et 1 de Cl_2Se sont mélangées dans un récipient de platine disposé dans une enceinte en métal Monel. On chauffe vers 50 à 60° C pour faire démarrer la réaction qui se poursuit ensuite d'elle-même violemment. Il distille un fluorure incolore qui est traité de nouveau avec FAg jusqu'à élimination complète du chlorure. Les rendements sont réduits par la présence de F_2OSe , très probablement dû à OAg_2 contenu dans FAg utilisé. »

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Le tétrafluorure de sélénium, à la température ordinaire, est un liquide incolore, fumant abondamment à l'air, dont l'aspect et l'odeur sont analogues à ceux de F_2OSe (40).

La densité a été mesurée en 1928 par E. B. R. PRIDEAUX et C. B. COX (40) qui donnent la valeur 2,77, sans préciser la température à laquelle ils ont opéré. En 1952, E. E. AYNLEY, R. D. PEACOCK et P. L. ROBINSON (41) groupent dans le tableau suivant les résultats qu'ils ont obtenus pour diverses températures en notant les variations de volume de 1,4063 g de F_4Se :

Température	12,3° C	18,0	27,9	32,5	37,8
Volume (en cm ³)	0,5085	0,5114	0,5159	0,5181	0,5210
Densité	2,765	2,750	2,725	2,714	2,699

Ces chiffres fournissent un coefficient de dilatation de 0,00092 cm³ par cm³ et par degré.

La mesure de la tension de vapeur, d'abord effectuée par ascension capillaire, donna une moyenne de 34,3 dynes/cm (41). Une méthode basée sur la pression maximum de barbotage a fourni les chiffres suivants (PEACOCK) (32) :

Températures	—7,6°C	5,0	17,8	29,0	39,5	50,3	60,9	71,8	77,8	82,0	89,2
(dynes, cm)	39,06	38,21	36,33	34,99	33,30	31,97	30,89	29,20	28,80	28,20	27,51

L'auteur indique l'équation :

$$\gamma = 38,40 - 0,124 \times t \text{ dynes/cm (t en degrés C).}$$

L'extrapolation pour le point d'ébullition donne = 25,80 dynes/cm et une tension superficielle voisine de zéro suggère une température critique de 310° C, analogue à celle déduite des densités de vapeur.

Les valeurs observées pour les points de fusion et d'ébullition sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

	Fusion	Ebullition
(PRIDEAUX et COX) (40)	— 13,2° C	93° C
(AYNSLEY, PEACOCK et ROBINSON) (41)	— 9,5	106

Pour les tensions de vapeur, PEACOCK (32) donne les valeurs suivantes :

Température (C)	—11,1°	—5	0	10,3	19,8	25,6	29,6	34,5	40,1	47,7	60,0	69
Pression (mm)	0,71	1,31	2,5	5,77	12,02	16,42	21,26	29,11	41,2	61,9	114,5	187,4

Entre 20° et 70° C, ces valeurs correspondent à l'équation :

$$\log p = 9,44 - 2457 \times \frac{1}{T} \quad (T = \text{température absolue}).$$

Le point d'ébullition fourni par extrapolation est de 101,6° C. Une chaleur de vaporisation de 11,240 calories par molécule peut en être déduite, ainsi qu'une température critique approximative de 290° C.

F₃Se est miscible en toutes proportions avec SO₂H₂, F₃I, l'alcool et l'éther. Il dissout des quantités appréciables de Cl₂C, chloroforme, brome, iode, soufre et sélénium (41).

Pour l'étude du spectre Raman, voir J. A. ROLFE, L. A. WOODWARD et D. A. LONG (44).

Les clichés obtenus par diffraction des électrons ont permis à H. J. M. BOWEN (45) de représenter la molécule de F₃Se par un tétraèdre distendu de F autour d'un atome central Se. Les deux angles opposés F-Se-F sont égaux à 104°5. L'erreur possible sur les angles est de ± 10°. La distance F-Se correspondante est de 1,765 ± 0,025 Å.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

F₃Se réagit violemment avec l'eau (41, 45) en donnant FH et SeO₂H₂ :



Il est sans action à froid sur le soufre et agit vivement sur le phosphore rouge. Il se forme un fluorure gazeux, probablement F_3P et F_3OP , et un résidu rouge de Se et SeO_2 . Un excès de FH empêche la réaction (PRIDEAUX et Cox) (40).

Le silicium forme immédiatement F_4Si et laisse un résidu rouge de sélénium. Le volume de F_4Si est proportionnel à la quantité de fluorure entrée en combinaison (40).

On n'observe pas de réaction avec le cuivre pur (40).

« L'attaque du mercure est lente à $20^\circ C$, mais beaucoup plus rapide au point d'ébullition. Le solide blanc formé F_4SeHg est légèrement soluble dans le tétrafluorure. Par addition d'eau, ce composé laisse dégager de la chaleur, mais ne subit pas de changement très apparent, bien qu'une partie passe en solution, car l'eau devient acide et donne un précipité blanc avec le chlorure de potassium. Un alcali provoque aussitôt un noircissement de la substance tandis que l'acide chlorhydrique concentré froid lui donne une couleur rouge, devenant grise et à aspect métallique lorsque le liquide dans lequel il est en suspension est amené à l'ébullition. » (PEACOCK) (32).

Avec les fluorures F_5As , F_5Sb et F_5B , N. BARTLETT et P. L. ROBINSON (42) obtiennent les produits suivants sous forme de solides blancs : F_4Se , F_5As — F_4Se , F_5Sb et F_4Se , F_5B fusibles respectivement à 120° , 122° et $46^\circ C$.

F_4Se , F_5B est soluble sans réaction dans l'éther anhydre.

Au contraire de F_5B , solvant oxydant, F_4Se laisse les éléments dans leur état de valence primitif ou peut même les réduire (46). Il dissout et réagit avec tous les halogénures de potassium. Les fluorures de Na, K, Rb, Cs, et Tl se dissolvent dans F_4Se en formant des complexes dont la composition est proche de F_5SeM . Ces produits possèdent une tension de vapeur de F_4Se appréciable et se dissocient lentement dans le vide. Avec F_3Ag , le complexe formé s'est montré très instable (41).

Les fluorures de Ba et Li retiennent un peu de tétrafluorure, suggérant ainsi qu'une combinaison a lieu. Le sel de Li est plus soluble à froid qu'à chaud dans F_4Se , comportement qui est explicable si l'on admet que le complexe est stable aux températures ordinaires, mais non à de plus hautes (41).

Avec le fluorure d'ammonium, on observe une décomposition conduisant à la formation d'un dépôt de sélénium.

F_2Ca est pratiquement insoluble et ne retient qu'une trace de F_4Se , après que l'excès en a été éliminé (41). F_4Os et F_4Ir se dissolvent dans un excès de F_4Se en libérant F_6Se . Les résidus d'évaporation sont F_5SeOs et F_5SeIr (46).

L'anhydride SO_3 réagit sur F_4Se avec un fort dégagement de chaleur. Après séparation dans le vide de l'excès de fluorure, on obtient un liquide huileux F_4Se , SO_3 qui, par refroidissement, donne des cristaux incolores fusibles à $70^\circ C$. En l'absence de cristaux, on observe facilement une surfusion à la température

ordinaire. Le produit peut être distillé dans le vide à environ 170° C sans décomposition. Il réagit violemment avec l'eau en fournissant entre autres de l'acide fluosulfonique (32).

La réaction de F_4Se avec SeO_2 fournit à l'heure actuelle le procédé de préparation le plus commode pour obtenir l'oxyfluorure F_2OSe . On utilise un excès de SeO_2 et l'on effectue une distillation fractionnée (32).

L'oxyde brun de vanadium V_2O_5 est rapidement dissous par F_4Se en donnant une solution incolore pouvant atteindre une très forte concentration. Il s'en sépare par refroidissement des cristaux de F_3OV . $2 F_4Se$, probablement le sel $F_3OV (F_3Se)_2$. On obtient encore une solubilisation de P_2O_5 , TeO_2 , Ta_2O_5 , CrO_3 (32). Dans le cas de TeO_2 , il se produit une réaction qui peut être un mode de préparation de F_4Te :



F_4Se réagit activement sur MnO_4K . La solution verte tout d'abord obtenue devient presque immédiatement brun rougeâtre et laisse dégager de l'oxygène, tandis qu'il se dépose un solide rouge-brun F_3MnK . La réaction est probablement représentée par :



F_4Se semble sans action sur le verre. Cependant, même en l'absence complète de FH , on observe une attaque à la longue; mais celle-ci est très lente. Avec un borosilicate, il y a production à la température ordinaire de F_4Si et F_3B , dont les pressions sont déjà mesurables au bout d'une semaine. La surface intérieure du verre, au-dessus du liquide, se recouvre lentement d'un dépôt de SeO_2 . Ces faits peuvent être représentés par le schéma suivant :



avec une réaction correspondante pour le bore. Cette très faible attaque n'empêche pas de manipuler F_4Se au contact du verre, puisqu'il peut d'une manière satisfaisante être séparé de ces substances par distillation (32).

Le composé $(C_6H_5N)SeF_4.(C_2H_5)_2O$ fut obtenu en additionnant une solution de F_4Se dans l'éther anhydre à une solution étherée anhydre de pyridine. Une solution aqueuse de FH réagit avec la solution étherée en donnant un dépôt de sélénium. Les acides BrH et IH produisent respectivement des aiguilles rouges de $(C_6H_5NH)_2 SeBr_6$ et des cristaux prismatiques bruns de $(C_6H_5NH)HI_2$ (48).

CHAPITRE VIII

Préparation du Tétrafluorure

OBTENTION DU PRODUIT BRUT.

Nous avons utilisé l'action du fluor sur le sélénium à la température ordinaire. Pour empêcher la réaction d'être vive et d'aboutir à la formation de l'hexafluorure par élévation de température, nous avons d'une part utilisé une dilution de fluor dans l'azote et d'autre part assuré un refroidissement énergique du sélénium. Ces deux nécessités ont conditionné la forme de notre appareil (fig. 4), car elles avaient toutes deux pour conséquence d'exiger que le sélénium soit réparti en couche mince sur une grande sur-

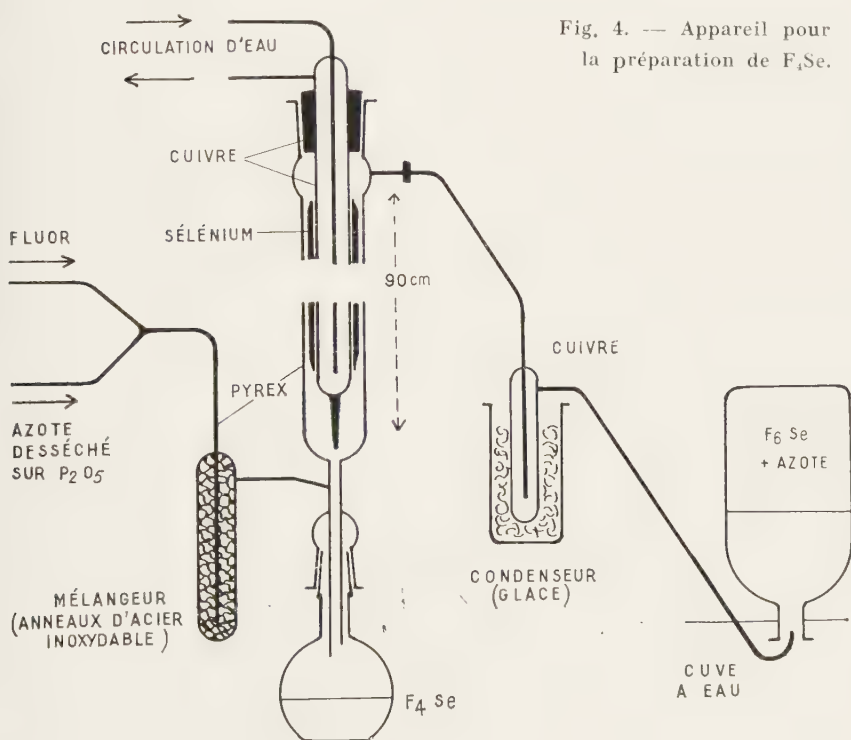


Fig. 4. — Appareil pour la préparation de F_4Se .

face. Le support de ce métalloïde devait être aussi conducteur de la chaleur que possible, de façon à éliminer au plus vite les calories produites. Il fut donc réalisé en cuivre.

Ayant remarqué que le fluor est moins actif sur le sélénium lorsque celui-ci est protégé par du tétrafluorure, l'écoulement de ce dernier fut réalisé au mieux en maintenant la surface de réaction verticale. Le sélénium est disposé sur la paroi externe d'un tube de cuivre pur d'une longueur de 90 cm environ et d'un diamètre extérieur de 30 mm. L'adhérence du dépôt est réalisée de la manière suivante. La surface du métal est parfaitement nettoyée et on la recouvre d'abord d'une mince couche de sélénium par condensation de la vapeur de cet élément sur la paroi refroidie. Sur cette première préparation, il est alors possible de fondre du sélénium en se servant d'un fer à souder électrique. Sans la précaution indiquée, on ne peut réaliser directement l'adhérence sur le cuivre qui n'est alors pas mouillé par le métalloïde fondu.

200 g de sélénium sont ainsi répartis uniformément sur la longueur du tube, dont l'extrémité inférieure est fermée et terminée en pointe. Une circulation d'eau est assurée à l'intérieur de l'appareil. A la partie supérieure, est soudée une section conique en cuivre qui vient s'appliquer d'une manière étanche sur le rodage intérieur d'un cylindre de verre concentrique au premier, dont le diamètre interne est de 35 mm. Le fluor dilué circulera entre les deux parois distantes seulement de 2 mm environ.

Les gaz parcourront le tube de bas en haut, tandis que le tétrafluorure condensé sur le sélénium se dirigera vers la partie inférieure d'où il s'écoulera dans un petit ballon de verre destiné à le recevoir.

Avant de passer dans l'appareil à réaction, l'azote et le fluor sont admis dans un mélangeur constitué par une colonne d'anneaux en acier inoxydable. A la suite du tube de fluoration, un condenseur plongé dans de la glace est destiné à retenir une petite quantité de F_2Se qui pourrait être entraînée et les gaz sont finalement recueillis sur une cuve à eau.

L'ensemble est au préalable parfaitement desséché et l'on y fait passer pendant quelques heures un lent courant d'azote, l'étanchéité du joint verre-cuivre étant réalisée au moyen de lubrifiant fluoré. Si l'appareil est parfaitement sec, on n'observe pas d'attaque des parois.

Les proportions respectives d'azote et de fluor sont variables. Au début, on augmente celle de l'azote, car le sélénium qui n'est pas encore mouillé de F_2Se réagit plus vivement avec le fluor. On commence donc par une dilution à parties égales, puis la teneur en halogène peut par la suite être plus élevée et atteindre 4/5 ou même plus.

La moyenne du débit sera d'environ 10 litres de mélange à l'heure. Plus lent dans les premiers instants de la réaction, on l'augmentera ensuite, puis à la fin on réduira de nouveau la vitesse, lorsque la longueur de la colonne active de sélénium sera

plus faible. On est limité, dans cette vitesse d'admission du fluor, par l'apparition d'étincelles et de zones où se produisent des combustions vives conduisant à la formation de l'hexafluorure au détriment de F_2Se . Le sélénium fond alors et, comme il n'est plus protégé localement par le tétrafluorure, il forme des gouttes rapidement brûlées par le fluor.

On arrête la préparation quand les $2/3$ du sélénium ont été transformés.

Le refroidissement est assuré par une circulation d'eau glacée au début, puis à la température ambiante lorsque la surface du sélénium est recouverte de F_2Se .

On recueille goutte à goutte à la base de la colonne environ 180 g d'un liquide incolore qui est le tétrafluorure.

Le condenseur placé dans la glace ne retient que de très petites quantités de produit entraîné et les gaz qui se dégagent sur la cuve à eau sont surtout constitués par de l'azote et de l'hexafluorure. Une préparation fournit environ 5 litres de ce gaz. Donc, presque le quart du sélénium s'est combiné sous forme gazeuse. Avec des débits plus faibles, cette proportion peut être beaucoup diminuée, mais la durée de l'opération devient plus longue.

Aux endroits où le sélénium a disparu, le cuivre présente une teinte noire due à un séléniure métallique.

Le tétrafluorure brut peut être conservé dans des bouteilles en nickel munies de bouchons vissés sur des joints de téflon.

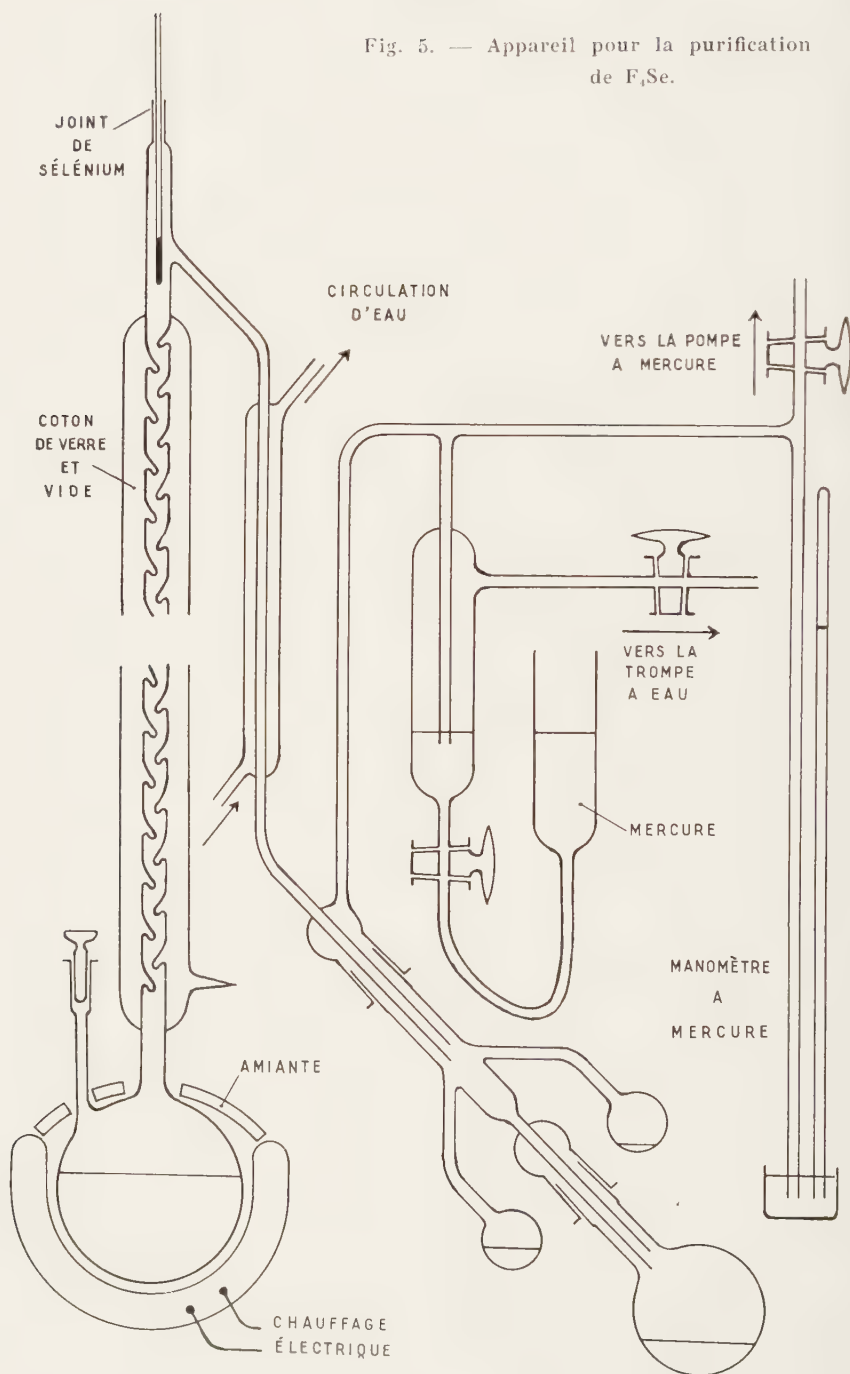
PURIFICATION.

Nous la réalisons par distillation sous pression réduite. L'appareil (fig. 5) comprend un ballon chauffé électriquement par une résistance munie d'un thermostat et une colonne de fractionnement d'un mètre environ de longueur pour une section de 10 mm de diamètre. Les vapeurs sont condensées par un réfrigérant et un dispositif permet de séparer à volonté certaines portions du distillat. Le vide est entretenu dans l'appareil au moyen d'une trompe à eau. Un barboteur à niveau de mercure variable empêche la vapeur d'eau de refluer dans l'enceinte de fractionnement et permet en outre de fixer la pression à une valeur déterminée pendant l'opération.

L'appareil est soigneusement desséché et l'on y introduit le tétrafluorure brut. En faisant le vide en s'aidant d'abord de la trompe à eau, puis d'une pompe à mercure, on constate la formation de bulles gazeuses au sein du liquide et l'on extrait du fluorure de silicium qui était contenu dans le F_2Se à l'état dissous. Ce gaz provient de l'attaque des parois de verre durant la préparation. Quand le dégagement a cessé, on élève lentement la température et l'on règle le chauffage pour obtenir une distillation lente et régulière au sommet de la colonne.

On met de côté les quelques premiers centimètres cubes, puis on recueille les vapeurs passant à 28°C sous 20 mm. On sépare dans ces conditions les trois quarts de la quantité de produit traitée. En dix heures, on recueille environ 100 cm³ de liquide.

Fig. 5. — Appareil pour la purification de F_2Se .



Pendant la rectification, on extrait avec la trompe une très petite quantité de F₂Si provenant vraisemblablement de l'action du tétrafluorure sur le verre au cours de l'opération.

En augmentant légèrement le chauffage, on sépare du résidu une seconde fraction passant à 31° C sous 15 mm. La température s'élève encore un peu à la fin et, lorsque tout le liquide a été évaporé, il reste sur les parois du ballon du sélénium ou bien un produit coloré en vert qui abandonne un dépôt rouge de cet élément au contact de l'eau. La décomposition d'un fluorure inférieur de sélénium au cours de la concentration peut fournir une explication à la présence de ce résidu rouge. La coloration verte semble provenir d'une dissolution de sélénium dans de l'oxyfluorure F₂OSe existant dans le résidu de distillation.

Le tétrafluorure rectifié est conservé dans des tubes en téflon ou en hostafion fermés par un bouchon de même substance.

DÉTERMINATION DE LA PURETÉ.

La grande réactivité sur l'eau du tétrafluorure de sélénium a été mise à profit par tous les auteurs pour effectuer une transformation préalable en acides fluorhydrique et sélénieux des éléments combinés. L'addition d'un excès de soude ou de potasse est souvent utilisée pour fixer à l'état de sels les acides formés.

Les procédés de dosage du fluor et du sélénium dans la solution obtenue ne sont généralement pas indiqués.

Pour nos analyses, nous avons décomposé une quantité déterminée de tétrafluorure par un excès d'une solution titrée de soude. L'alcalinité résiduelle est évaluée au moyen d'une solution sulfurique de concentration connue et l'on en déduit l'acidité globale résultant de la réaction :



L'acide sélénieux possède deux acidités et les valeurs de pH pour les points extrêmes de titrage ont été fournies par WILCOX et PRIDEAUX en 1925 (49) : pour le sélénite acide 5,25 et pour le sélénite neutre 10,35. En employant comme indicateur la thymolphtaléine, dont le virage s'observe de l'incolore au bleu en passant de pH 9,3 à 10,5, on évaluera l'ensemble des deux acidités de SeO₃H₂ et de FH.

On précipitera ensuite le sélénium de la liqueur en utilisant la méthode de Bauer, décrite et expérimentée au chapitre traitant de l'analyse de l'hexafluorure. Le poids de sélénium obtenu permettra de calculer l'acidité de SeO₃H₂ qui lui correspond. En retranchant cette valeur de celle de l'acidité totale, nous pourrions connaître la quantité de FH provenant effectivement de la décomposition du tétrafluorure. Les pourcentages de fluor et de F₂Se contenus dans la prise d'essai en seront facilement déduits.

Les solutions utilisées avaient des teneurs en acide sulfurique et en soude proches de N/3.

Le titre en SO_4H_2 fut déterminé gravimétriquement au moyen de chlorure de baryum et cette solution permit l'étalonnage de la liqueur alcaline. Cette dernière fut préparée en dissolvant dans de l'eau distillée bouillie refroidie sous azote de la soude pure en bâtons lavée plusieurs fois de façon à éliminer la couche superficielle carbonatée. Une dilution ultérieure permit ensuite d'obtenir la concentration indiquée. Conservée dans un flacon soigneusement bouché, cette liqueur ne montra pas de variation appréciable de son titre au bout d'une dizaine de jours, ce contrôle étant effectué à l'abri de l'air au moyen de la solution sulfurique en présence de thymolphaléine.

Les prises d'essai de tétrafluorure furent réalisées en remplissant de petites ampoules en hostaflon effilées aux deux bouts, le liquide étant aspiré au moyen d'une seringue. Pour la pesée, de petits bouchons également en hostaflon assuraient une fermeture étanche des récipients préalablement tarés.

Le dosage était effectué dans une capsule de nickel (fig. 6) re-

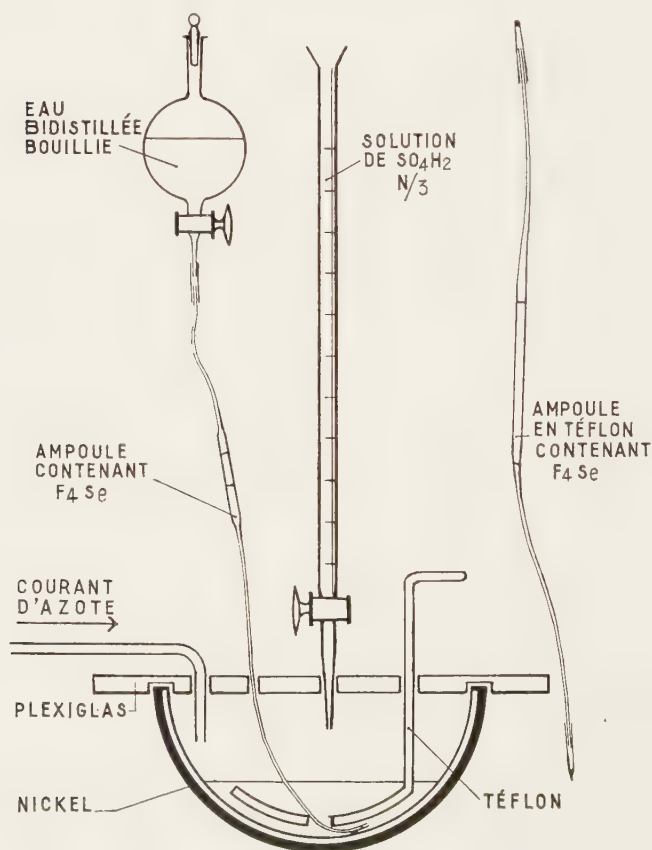


Fig. 6

couverte intérieurement de téflon et munie d'un couvercle en plexiglas percé de trous laissant passer un agitateur, la pointe d'une burette et un tube d'admission pour l'azote.

On commence par priver l'appareil du gaz carbonique qu'il contient au moyen d'un courant d'azote purifié par passage sur de la chaux sodée.

On verse alors quantitativement un excès connu de soude additionné de quelques gouttes de solution alcoolique à 1 % de thymolphthaléine. L'une des extrémités de l'ampoule contenant la prise d'essai est introduite dans l'appareil et maintenue au fond de la liqueur alcaline au moyen de l'agitateur constitué par une calotte sphérique en téflon percée d'un trou à cet effet. L'autre extrémité est reliée à un réservoir d'eau distillée bouillie dont l'admission très lente à l'intérieur de l'ampoule chasse le tétrafluorure qui réagit progressivement sur la soude. On évite ainsi une réaction brutale accompagnée de projections et de fumées occasionnant des pertes. Lorsque la décomposition est terminée, la liqueur doit avoir conservé la teinte bleue du début due à la thymolphthaléine, ce qui confirme la présence d'un excès d'alcali.

On ajoute alors la solution sulfurique jusqu'à décoloration exacte. Le virage est net.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

	1 ^{er} essai	2 ^e essai	3 ^e essai	Valeurs théoriques
F ₂ Se	0,1627 g	0,2423 g	0,2428 g	
Acidité totale mesurée (en cm3 de solution N/3)	18,8	27,7	27,7	
F ₂ Se % déduit directement de l'acidité totale	99,7	98,4	98,2	
Sélénium	0,0806 g	0,1239 g	0,1246 g	
Se %	49,5	51,1	51,3	50,96
Acidité correspondante pour SeO ₃ H ₂ (en cm3 de solution N/3)	6,12	9,41	9,47	
Acidité calculée pour FH (en cm3 de solution N/3)	12,7	18,3	18,2	
F % calculé	49,3	47,7	47,5	49,04
F ₂ Se % calculé (somme F + Se)	98,8	98,8	98,8	100,00

CHAPITRE IX

Propriétés physiques du Tétrafluorure

DENSITÉ.

Nos mesures ont été réalisées à 0° C en utilisant un pycnomètre d'une capacité de 6,5 cm³ environ muni d'un tube gradué en centièmes de centimètres cubes et fermé par un petit bouchon rodé.

On détermine d'abord le poids de l'appareil vide, puis on le remplit d'eau et l'on amène sa température à 0° C par un séjour d'une heure dans la glace fondante. A l'aide d'un cathétomètre, on repère sur la graduation le niveau d'affleurement du ménisque dans le capillaire. On effectue plusieurs mesures, jusqu'à l'obtention d'une valeur constante pour ce niveau, puis on pèse le vase plein d'eau après l'avoir essuyé et laissé revenir à la température de la salle. Cette opération est répétée pour diverses hauteurs de la graduation et l'on connaît finalement avec précision les volumes qui leur correspondent.

Les mêmes manipulations ont lieu ensuite avec le pycnomètre plein de tétrafluorure, les volumes étant déterminés au moyen du cathétomètre par comparaison avec l'échelle étalonnée à 0° C avec l'eau. La transformation des poids en volumes est effectuée en tenant compte de la densité de ce liquide à la température de la glace fondante, soit 0,99987.

Résultats obtenus :

Poids de F ₂ Se :	18,2274 g	18,9095 g
Volume correspondant :	6,4699 cm ³	6,7092 cm ³
Densité d ₄ :	2,8172±0,001	2,8184±0,001

AYNSLEY, PEACOCK et ROBINSON (41) ont effectué sur 1,4063 g de tétrafluorure des mesures de densités entre 12° et 39° C qui les ont conduits à admettre pour cet intervalle de températures un coefficient de dilatation correspondant à une augmentation de volume de 0,00092 cm³ par cm³ et par degré.

Les valeurs que nous avons trouvées s'avèrent trop fortes de 0,6% environ sur celle qui peut être calculée en supposant ce coefficient encore utilisable jusqu'à 0° C.

DENSITÉ DE VAPEUR.

Une détermination du poids moléculaire à partir de la densité de vapeur avait été effectuée en 1952 par AYNLEY, PEACOCK et ROBINSON qui utilisèrent la méthode de Dumas.

Nos mesures ont été réalisées avec celle de Meyer en opérant aux environs de 185°C , soit approximativement à 80°C au-dessus du point d'ébullition du tétrafluorure. Cette température fut obtenue en chauffant l'enceinte par de la vapeur d'aniline.

L'appareil classique fut modifié (fig. 7) afin d'obtenir plus de

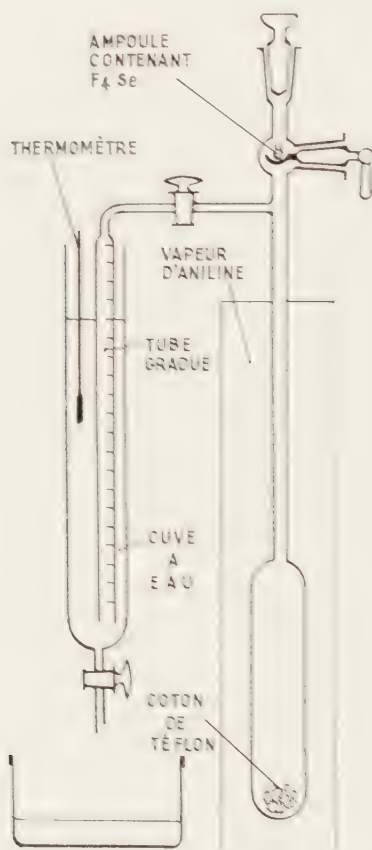


Fig. 7

précision dans les mesures. L'air déplacé par la vaporisation du liquide introduit dans le tube chauffé n'a pas été recueilli en le faisant dégager bulle à bulle sur la cuve à eau, ce qui a pour inconvénient de créer une faible pression à l'intérieur du récipient, mais en le faisant passer par déplacement dans un tube gradué disposé sur une cuve à niveau variable. Au moment de la vaporisation, on maintient les gaz à la pression atmosphérique en vidant l'eau progressivement au moyen d'un robinet situé à sa partie inférieure. La lecture du volume final se fait après avoir

isolé le tube gradué du reste de l'appareil et équilibré sa température avec celle de l'eau, qui est notée.

L'ampoule contenant la prise d'essai est introduite en enlevant le bouchon rodé de la partie supérieure et en la posant sur une sorte de petite cuillère que l'on peut manœuvrer de l'extérieur par un second rodage. L'appareil étant fermé, on repère le niveau de l'eau dans le tube gradué pour en tenir compte dans l'évaluation du volume final, qui sera obtenue par différence.

En retournant ensuite le support de l'ampoule, celle-ci tombe dans le tube porté à 185° C, un tampon de coton de téflon amortissant la chute et évitant de briser le fond.

Les prises d'essai ont été telles que les volumes de vapeur qui leur correspondent n'excèdent pas le tiers de celui du tube où se fait la volatilisation.

Le dégagement gazeux commence environ trente secondes après l'introduction du tétrafluorure et dure environ deux minutes. On isole l'air recueilli lorsque l'augmentation de volume est devenue subitement très lente. On observe ensuite une faible production gazeuse qui peut être expliquée par l'action du tétrafluorure sur le verre. En effet, les vapeurs extraites de l'appareil après l'expérience contiennent du fluorure de silicium et l'on note un aspect irisé de la surface du verre résultant de cette attaque. Le tube, longuement purgé par un courant d'air sec à 185° C, est traité après refroidissement par un peu de sulfite en milieu chlorhydrique. On observe l'apparition de sélénium amorphe rouge. De l'anhydride sélénieux est donc resté dans l'appareil, peut-être combiné aux alcalis du verre sous forme de sélénite.

La réaction



ne saurait, à elle seule, expliquer l'augmentation de volume progressive observée pendant le séjour des vapeurs de tétrafluorure au contact du verre chauffé, puisqu'un volume de F_4Se donne naissance à un volume égal de F_4Si . Mais comme le tétrafluorure réagit sur l'anhydride sélénieux, surtout à chaud, pour donner de l'oxyfluorure F_2OSe selon le schéma



nous sommes amené à admettre la transformation ultérieure de SeO_2 au contact du tétrafluorure en excès en produisant de l'oxyfluorure.

Aussi, des déterminations précises nécessiteraient l'emploi de tubes de vaporisation en téflon.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus :

	1 ^{er} essai	2 ^e essai	3 ^e essai	4 ^e essai	5 ^e essai
F ₄ Se pesé	0,1819 g	0,2198 g	0,1653 g	0,2540 g	0,1681 g
Volume d'air déplacé mesuré à 21° C, sous 765 mm de mercure	29,0 cm ³	36,0 cm ³	27,8 cm ³	43,6 cm ³	26,7 cm ³
Densité de vapeur calculée	5,30	5,16	5,03	4,49	5,32
Poids moléculaire correspondant	153,5	149,7	145,8	142,9	154,0

Poids moléculaire théorique = 154,96

Les quatre premiers essais ont été faits l'un après l'autre, dans l'ordre indiqué, pendant la même chauffe de l'appareil. Après chaque opération, on aspirait les vapeurs à l'aide d'une trompe à eau en laissant entrer de l'air desséché sur une longue colonne de ponce imprégnée d'anhydride phosphorique.

On constate que les densités vont en décroissant, les volumes déplacés devenant de plus en plus importants, ce qui peut être expliqué par les remarques faites ci-dessus. Une certaine quantité de F₄Se commence à réagir sur le verre et l'anhydride sélénieux formé sur le tétrafluorure, selon les réactions indiquées. L'aspiration effectuée pour chasser les vapeurs de l'appareil avant une autre détermination élimine bien F₄Si et F₂OSe en même temps que F₄Se, mais laisse la plus grande partie de l'anhydride sélénieux formé, dont la tension de vapeur est alors d'environ 50 mm. Pendant l'essai suivant, le tétrafluorure aura déjà le temps de donner F₂OSe au contact de cet anhydride avant que la mesure de l'air déplacé ait été achevée, d'où une erreur par excès dans l'évaluation des volumes.

Les essais 1 et 5 ont été effectués avec des tubes neufs, qui n'avaient pas encore été en contact avec le tétrafluorure. Leurs valeurs concordent, bien qu'étant encore un peu faibles par rapport à la théorie.

Le calcul du poids moléculaire à partir de ces densités permet de conclure à l'absence d'association des molécules dans la vapeur de tétrafluorure de sélénium à 185° C.

Ces résultats sont en accord avec ceux d'AYNSLEY, PEACOCK et ROBINSON (41).

POINT DE FUSION.

Les déterminations effectuées par PRIDEAUX et COX en 1928 (40) avaient fourni une température de $-13,2^{\circ}\text{C}$ tandis qu'AYNSLEY, PEACOCK et ROBINSON (41) attribuent au tétrafluorure de sélénium un point de fusion de $-9,5^{\circ}\text{C}$. Selon ces auteurs, la présence de très petites quantités d'oxyfluorure affecte considérablement cette valeur.

Les premières mesures que nous fîmes nous permirent en effet de constater qu'il était possible de refroidir le tétrafluorure jusqu'à -30 , -33 et même -43°C dans certaines expériences, sans obtenir de solidification; puis on assistait brusquement à une prise en masse du liquide, accompagnée d'un dégagement de chaleur, faisant remonter la température d'une quinzaine de degrés. L'inconstance des résultats montrait que les retards à la cristallisation ne pouvaient être expliqués uniquement par de simples phénomènes de surfusion. Nous reconnûmes au bout de plusieurs essais qu'il était nécessaire d'opérer avec une substance très pure, immédiatement après sa distillation et à l'abri de l'humidité atmosphérique.

Nous avons opéré dans un tube fermé en Pyrex à doubles parois (fig. 8), entre lesquelles un vide partiel pouvait être réalisé et maintenu par l'intermédiaire d'un robinet, permettant ainsi d'augmenter ou de diminuer à volonté la conductibilité calorifique de l'enceinte. Trois ouvertures à la partie supérieure livraient passage à frottement doux à un thermomètre à pentane, un agitateur constitué par une spirale de platine et un tube fermé terminé en pointe à sa partie inférieure. Un ajutage latéral à 45 degrés permettait d'adapter l'ensemble à l'appareil de distillation décrit pour la purification du tétrafluorure. Des rodages assuraient l'étanchéité entre les différentes pièces, sauf pour le thermomètre où un joint de picéine fut réalisé après avoir porté le réservoir vers -78°C .

Les diverses parties sont soigneusement séchées à l'étuve, puis l'ensemble est monté et traité par un courant d'azote sec.

Après l'introduction du tétrafluorure, on fait le vide et procède à une distillation sous pression réduite. On recueille dans le tube cryoscopique la fraction distillant à 28°C sous 20 mm de mercure. On arrête lorsque le niveau du tétrafluorure atteint exactement la pointe du tube effilé.

Tout l'appareil est alors ramené à la pression atmosphérique par l'introduction d'azote sec. Le tube est disposé dans un vase de Dewar contenant de l'acétone refroidie vers -50°C au moyen de gaz carbonique solide. Lorsque la température du tétrafluorure est aux environs de -10°C , on fait le vide entre les deux parois au moyen d'une trompe à eau. En manœuvrant l'agitateur, on obtient alors un abaissement lent et régulier de la température dont on note les variations au dixième de degré toutes les quinze secondes.

Pour faire cesser la surfusion, on introduit dans le tube effilé

une goutte de mercure, puis de menus fragments de gaz carbonique solide. On obtient ainsi un abaissement rapide de la température de la pointe et une cristallisation locale du tétrafluorure amorcée la solidification de l'ensemble.

Dans un premier essai, une telle cristallisation a été provoquée

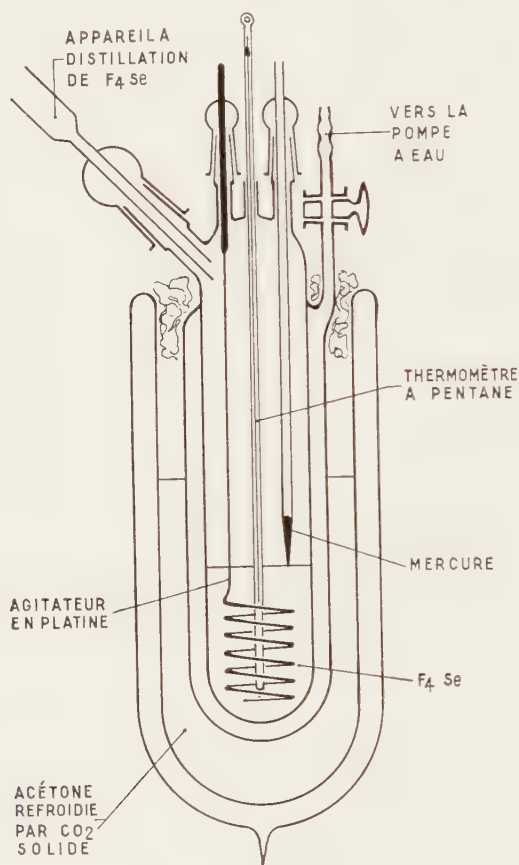


Fig. 8

à -18°C ; en 2 minutes, la température s'est élevée et stabilisée à -10°C où elle s'est fixée pendant 6 minutes. Elle est ensuite redescendue lentement.

Les essais ultérieurs, effectués en série immédiatement après sur le même produit, n'ont pas comporté une surfusion aussi importante. Dans la seconde mesure, celle-ci a été arrêtée à $-12,2^{\circ}\text{C}$. Une stabilisation consécutive de la colonne thermomé-

trique à $-9,4^{\circ}\text{C}$ a été observée pendant 8 minutes. Par réchauffement lent, un palier de fusion s'est établi pour la même valeur.

Dans le troisième essai, le palier correspondait à une température de $-9,5^{\circ}\text{C}$, la surfusion ayant cessé à $-11,0^{\circ}\text{C}$. Sa durée a été de 9 minutes.

Enfin, nous avons pu réchauffer le tétrafluorure jusqu'à -8°C environ et le refroidir lentement de nouveau tout en conservant une partie des cristaux. La surfusion n'a pas eu lieu et le palier a encore été observé pendant 6 minutes à $-9,4^{\circ}\text{C}$.

Nous pouvons donc situer le point de fusion de F_4Se entre $-9,4$ et $-9,5^{\circ}\text{C}$. Nos déterminations sont en accord avec celles d'AYNSLEY, PEACOCK et ROBINSON.

Action sur les éléments

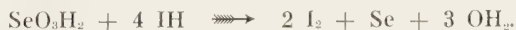
MÉTALLOIDES.

Antimoine.

Dans un tube d'hostaffon, on dispose quelques fragments d'antimoine et on les recouvre de tétrafluorure de sélénium. On n'observe aucune réaction vive. Une altération superficielle se produit lentement, puis en quelques jours tout le solide est transformé en une poudre noire se rassemblant au fond d'une petite quantité de liquide.

Le contenu du tube est alors repris par de l'eau. On obtient par décantation une liqueur acide qui abandonne du sélénium si l'on y fait passer un courant d'anhydride sulfureux. Ce métalloïde provient d'un excès de tétrafluorure qui s'est décomposé en acides fluorhydriques et sélénieux.

Si, au lieu de traiter la liqueur acide par SO_2 , on l'additionne de soude, on obtient un précipité blanc constitué par des acides antimonieux ou antimonique. Ce précipité est séparé par filtration de la liqueur qui contient des ions F^- . Après lavage à l'eau, le précipité est dissous dans de l'acide chlorhydrique, puis traité de nouveau par de la soude. On répète une seconde fois l'opération, car l'expérience montre que l'oxyde retient une petite quantité de sélénite dont l'élimination est nécessaire, car en milieu acide il fournirait de l'acide sélénieux susceptible de libérer de l'iode avec l'iodure de potassium que nous utiliserons par la suite, d'après la réaction :



L'oxyde d'antimoine est lavé et dissous une dernière fois dans de l'acide chlorhydrique, après que l'on a vérifié sur une partie l'absence de sélénium.

L'addition d'une solution d'iodure de potassium produit une coloration jaune; mais en agitant le mélange avec du tétrachlorure de carbone et en laissant reposer, le solvant se sépare incolore. Il n'y a donc pas eu de libération d'iode et nous concluons à l'absence d'ions Sb^{3+} , donc de pentafluorure F_5Sb .

Par contre, la recherche de l'ion Sb^{3+} au moyen de l'acide molybdique à 100°C donne un résultat positif.

Comme avec F_5Se , nous constatons donc la formation de trifluorure et l'absence de pentafluorure.

Le résidu noir séparé au début est lavé à l'eau et séché, puis traité à plusieurs reprises par du sulfure de carbone. Ce solvant extrait ainsi une petite quantité de sélénium libre. Un cliché de Rayons X effectué avec ce même résidu n'a laissé voir que les raies de l'antimoine. En particulier, nous n'avons pu constater la présence de séléniure Se_3Sb_2 , comme avec l'hexafluorure, et le sélénium présent n'était pas visible spectralement.

Donc, malgré l'excès de tétrafluorure et l'aspect pulvérulent et noir du produit final, nous sommes en présence d'un mélange renfermant une très forte proportion d'antimoine libre. La réaction peut être ainsi formulée :



Dans une autre expérience, au lieu d'utiliser l'antimoine sous forme de petits fragments, nous avons disposé dans un tube en hostaffon une poudre très fine de cet élément. L'introduction de tétrafluorure au moyen d'un tube capillaire en même matière provoque une réaction immédiate accompagnée d'une inflammation. Le dégagement de chaleur provoque la fusion du tube en certains points et l'on observe la volatilisation d'une partie du sélénium qui se dépose sur les parois.

On caractérise les mêmes produits que dans l'expérience précédente, mais les Rayons X révèlent la présence d'une petite quantité de séléniure Se_3Sb_2 . Ce composé étant fortement attaquable à chaud par le tétrafluorure, nous attribuons sa formation dans la réaction vive ci-dessus à l'hétérogénéité du milieu. Le dégagement calorifique a été suffisant pour fondre du sélénium libéré et de l'antimoine en provoquant leur combinaison. Le séléniure s'est trouvé protégé par une couche de sélénium fondu, tandis que le tétrafluorure était rapidement vaporisé.

Dans d'autres essais, nous avons modéré l'activité du tétrafluorure sur l'antimoine en poudre en diluant le liquide avec un égal volume d'éther anhydre. La réaction n'est pas vive, mais on observe un noircissement du solide. Celui-ci, lavé à l'eau et séché, n'a fixé qu'une très petite quantité de sélénium et se comporte aux Rayons X comme de l'antimoine pur. On le pulvérise de nouveau et le remet en contact avec la solution éthérée de fluorure. En alternant les opérations, on obtient une poudre noire, redevenant grise par trituration, et constituée encore en majeure partie par de l'antimoine, dont elle présente le spectre aux Rayons X. Elle cède toutefois un peu de sélénium au sulfure de carbone.

Une réaction a donc bien lieu à la température ordinaire entre F_4Se et l'antimoine, mais celle-ci reste très superficielle.

Par contre, en portant la solution éthérée à l'ébullition, on observe en quelques minutes un changement de couleur du solide dont la teinte vire du noir au rouge sombre. Un cliché de Rayons X donne alors le spectre du sélénium, tandis que toutes les raies de l'antimoine ont disparu. Il en est de même si, au lieu de porter

la solution étherée à l'ébullition, on la décante et la remplace par du tétrafluorure pur.

Tous ces résultats peuvent s'expliquer si l'on tient compte du fait que le tétrafluorure possède une action faible et incomplète sur le séléniure Se_3Sb_2 , mais qui devient rapide à partir de 35°C environ.

En résumé, F_4Se réagit sur l'antimoine à la température ordinaire en donnant du trifluorure F_3Sb et en libérant du sélénium. En utilisant de l'antimoine sous forme de poudre très fine, on observe une réaction vive fournissant les mêmes produits :



Dilué d'un égal volume d'éther, le tétrafluorure ne produit qu'une faible attaque superficielle de l'antimoine en poudre. La décomposition devient complète au-dessus de 35°C .

Silicium.

E. B. R. PRIDEAUX et C. B. COX (40) avaient observé en 1928 que le tétrafluorure de sélénium attaquait le silicium à la température ordinaire en donnant du fluorure de silicium et en libérant du sélénium.

Nous avons introduit de petits fragments de silicium dans du tétrafluorure liquide. Nous n'avons pas obtenu de réaction immédiate. Le métalloïde flotte dans l'halogénure plus dense. Il se produit cependant une réaction lente et au bout de quelques jours tout le liquide est décomposé par le silicium en excès.

En opérant dans une petite ampoule en hostaffon munie d'un tube à dégagement aboutissant sur la cuve à mercure, on recueille un gaz qui a toutes les propriétés du fluorure de silicium. Cette formation ne s'observe pas tout de suite, à cause d'une certaine solubilité de ce corps dans le liquide.

Le résidu solide, additionné d'un peu d'eau, ne donne pas de dégagement d'acide sélénhydrique identifiable par son odeur ou son action sur le nitrate d'argent. Il ne s'est donc pas formé de séléniure Se_2Si . L'eau introduite ne contient pas de sélénium sous forme oxydée soluble. La décomposition du tétrafluorure a donc été totale.

Le résidu pulvérulent noir, lavé à l'eau et séché, est traité par du sulfure de carbone. Celui-ci se colore en jaune en dissolvant du sélénium que l'on peut mettre en évidence en évaporant la solution.

Enfin, en effectuant une attaque de la substance noire par de l'acide nitrique, on obtient un résidu constitué par le silicium en excès.

Les seuls produits mis en évidence dans la réaction sont donc F_3Si et Se .

En utilisant du silicium sous forme de poudre très fine, il apparaît une réaction vive fournissant les mêmes substances.

En résumé, l'action de F_4Se sur le silicium divisé est très vive. Avec des fragments de cet élément, la transformation est lente. Dans les deux cas il se forme du fluorure de silicium et du sélénium, même si le silicium est en excès. Il n'apparaît pas de séléniure Se_2Si , alors que ce composé est obtenu avec l'hexafluorure.

MÉTAUX.

Zinc.

Une petite lame de zinc polie est immergée dans du tétrafluorure de sélénium. Aucune altération de la surface ne peut être observée au bout de plusieurs jours. Un mois après, elle a conservé son aspect brillant, mais elle a pris une légère teinte jaune et rien de plus n'a été observé ultérieurement.

Dans une autre expérience, nous avons chauffé dans un tube d'hostafion une lame de même métal en présence de tétrafluorure. A $106^\circ C$, le liquide est entré en ébullition et le zinc ne s'est pas montré altéré. Un chauffage d'une demi-heure à $200^\circ C$ a conduit au même résultat.

L'élément est donc très peu attaqué par F_4Se et la légère teinte jaune observée au bout de plusieurs semaines est probablement due à une très mince couche de $SeZn$ qui possède cette couleur.

En résumé, le zinc résiste bien au tétrafluorure et conserve son aspect brillant, même jusqu'à $200^\circ C$. A la longue cependant, une légère coloration jaune indique que le métal est superficiellement transformé en une très mince couche de séléniure $SeZn$ protectrice.

Mercure.

Pour cette étude nous avons opéré soit dans des tubes en hostafion transparent, soit à l'intérieur d'un cylindre creusé dans un cristal limpide de fluorine naturelle incolore. Nous avons placé dans ces récipients des volumes égaux de mercure purifié distillé sous vide et de tétrafluorure.

Aucune réaction immédiate n'est observable et l'on n'enregistre aucun dégagement gazeux, même au bout de plusieurs jours. Nous avons alors fermé soigneusement ces tubes avec des bouchons de téflon. En agitant fréquemment le mélange, il se forme à la longue à l'intérieur du liquide un fin précipité blanc finissant par se sédimenter. Un autre produit solide, plus lourd mais moins abondant, apparaît en même temps. Il se rassemble rapidement à la surface du mercure en formant une pellicule de poudre verte.

La séparation correcte de ces deux produits est difficile. Nous avons essayé de la réaliser en utilisant la différence de densité des substances. Nous avons remarqué qu'en abandonnant les tubes très longtemps, on obtenait des solides bien cristallisés. Après un contact de 3 à 4 mois, on ajoute plusieurs fois de l'éther anhydre pour entraîner le produit blanc par lévigation. On obtient un résidu de petits cristaux verts que l'on sépare du mercure.

Ils offrent au microscope l'aspect de prismes obliques aplatis assez sombres, à base losangique de quelques dixièmes de millimètre de côté. On observe en même temps la présence de nombreuses écailles incolores plus grandes qui sont constituées par une partie des cristaux blancs qui n'a pu être éliminée.

Les cristaux verts ne semblent guère altérables à l'air et à l'humidité.

L'analyse nous a permis d'y caractériser une forte proportion de mercure. La recherche fut effectuée au moyen d'hydrogène sulfuré, après avoir solubilisé le produit soigneusement lavé à l'eau dans de l'acide nitrique et éliminé l'excès de cet acide à 100° C.

D'autre part, nous avons chauffé un peu de la substance verte dans une petite capsule de platine avec de l'acide sulfurique. Les vapeurs dégagées n'ont pas provoqué l'attaque du verre.

En remplaçant l'acide sulfurique par de l'acide chlorhydrique, le produit prend immédiatement à froid une couleur rouge vif. De fait, on observe au microscope que ce sont les écailles blanches qui ont pris cette couleur, car les cristaux verts ont conservé leur teinte qui est seulement devenue un peu plus foncée.

La quantité trop faible, ainsi que l'état de pureté insuffisant de cette substance, ne nous a pas permis d'en effectuer une étude plus précise.

Les cristaux blancs séparés par lévigation sont lavés plusieurs fois à l'éther anhydre. Au microscope, ils se montrent constitués par des lames cristallines brisées incolores, à contour irrégulier.

En présence d'eau, ils deviennent opaques et l'on caractérise en solution des ions F^- et Hg^+ au moyen respectivement de nitrate de calcium et de chlorure de potassium qui fournissent des précipités blancs.

Les alcalis provoquent le noircissement immédiat de ces cristaux, tandis que l'acide chlorhydrique leur confère une couleur rouge vif due à une libération de sélénium.

Ces caractères sont ceux du fluoséléniure F_2SeHg décrit par R. D. PEACOCK en 1953 (32), qu'il avait obtenu en attaquant du mercure par du tétrafluorure à 106° C.

Dans une autre expérience, nous avons enfermé ces deux éléments dans un tube scellé en hostafon que nous avons chauffé pendant plusieurs heures au bain-marie à 100° C. La réaction est plus rapide et nous avons obtenu une substance blanche ne paraissant pas cristallisée, mais possédant les caractères que nous venons de décrire. Il s'agit probablement du fluoséléniure analysé par R. D. PEACOCK.

Le produit vert n'était pas isolable, étant intimement mélangé au produit blanc.

En résumé, F_2Se attaque lentement le mercure à la température ordinaire, et plus rapidement à chaud, en formant du fluosélé-

niure F_3SeHg . Il apparaît en même temps une substance verte contenant du mercure et de nature indéterminée.

Etain.

De la limaille d'étain récemment préparée est introduite dans un tube d'hostafion contenant du tétrafluorure de sélénium. On n'observe pas de réaction immédiate, mais un noircissement progressif et en quelques jours tout le liquide est transformé par la limaille en excès.

Le résidu pulvérulent noir est mis en contact avec de l'eau. Des ions F^- et Sn^{++} passent en solution, l'étain étant mis en évidence au moyen d'hydrogène sulfuré. Pour la recherche du fluor, on ajoute du chlorure de calcium, après avoir au préalable neutralisé par un peu de soude. Le précipité qui se forme est séparé et traité par de l'acide sulfurique qui déplace du gaz fluorhydrique.

Le résidu noir est, d'autre part, lavé plusieurs fois avec de l'eau et séché. On le met en contact avec du sulfure de carbone qui extrait ainsi une petite quantité de sélénium libre. Par trituration, le solide laisse voir des points brillants de métal non transformé que nous avons pu séparer par tamisage du produit noir finement pulvérulent. Ce dernier s'est montré aux Rayons X constitué par du séléniure $SeSn$.

En résumé, F_3Se attaque l'étain à la température ordinaire. L'action est lente et donne lieu à la formation de fluorure et de séléniure stanneux, tandis que du sélénium est libéré :



Plomb.

Dans un tube en hostafion contenant du tétrafluorure, on introduit de petits morceaux de plomb ou bien de la limaille de ce métal. On n'observe pas de réaction immédiate, mais seulement une altération superficielle se traduisant par un noircissement et, au bout de quelques jours, on retrouve au fond du liquide un produit pulvérulent noir. La transformation est plus rapide avec la limaille qu'avec le plomb en morceaux; mais, même avec ceux-ci, on ne retrouve plus de métal libre à la fin, si toutefois le tétrafluorure a été utilisé en excès.

On aboutit finalement à une désagrégation complète à la température ordinaire, alors qu'avec l'hexafluorure nous n'obtenions dans les mêmes conditions qu'une attaque superficielle protégeant ensuite l'intérieur de la masse.

Le liquide surmontant le solide noir est prélevé à l'aide d'une pipette, dilué avec un peu d'éther et additionné d'eau. L'excès de tétrafluorure est ainsi décomposé et l'on obtient une solution limpide contenant des acides fluorhydrique et sélénieux. L'absence de précipité ou de louche dans cette liqueur indique qu'il n'y avait pas de plomb dans le tétrafluorure prélevé, car le sélénite

de plomb est insoluble dans l'eau, même en milieu fluorhydrique. Nous avons vérifié cette absence de plomb en séparant le sélénium de la liqueur au moyen d'hydrazine et en traitant ensuite par de l'hydrogène sulfuré : il n'est apparu ni précipité ni coloration noire. Nous déduisons de ces observations qu'au cours de la réaction F_4Se n'a dissous aucun des composés formés avec le métal.

Le produit noir resté dans le tube d'hostaffon est lavé plusieurs fois à l'éther anhydre, jusqu'à ce qu'on n'enlève plus de tétrafluorure. Il est alors analysé par le procédé que nous avons déjà indiqué : des solutions aqueuse et acétonique d'iodures de potassium et de sodium permettent d'éliminer du fluorure de plomb F_2Pb . Après un traitement à l'ébullition avec de la lessive de soude, qui dissout du sélénium libre, il reste une fine poudre grise se montrant aux Rayons X constituée par du séléniure $SePb$.

La principale différence entre les actions de l'hexa et du tétrafluorure réside dans le fait qu'avec le second l'on constate à la température ordinaire la présence de sélénium libre. Le séléniure $SePb$ est cependant vivement attaqué dans ces conditions par les deux halogénures et, comme explication à l'absence de sélénium dans la réaction avec le dérivé saturé, nous avons été amené à envisager une protection du séléniure par le fluorure de plomb formé en même temps. La libération de sélénium dans l'action de F_4Se est en accord avec son action profonde sur le plomb qui amène la désagrégation complète du métal.

En résumé, un excès de F_4Se produit, à la température ordinaire, la transformation complète du plomb en fluorure et séléniure, tandis que du sélénium est libéré. Ce dernier élément n'apparaît pas lors de l'action de F_6Se :



Bismuth.

En utilisant de petits fragments de cet élément, on obtient à la longue, comme avec le plomb, une désagrégation fournissant avec un excès de tétrafluorure un produit pulvérulent noir que l'on lave à l'éther anhydre.

Du fluorure de bismuth en est séparé par des traitements à chaud avec de l'acide chlorhydrique. Les liqueurs acides donnent un précipité blanc si on les dilue et le fluor peut y être caractérisé après avoir enlevé tout le bismuth par une neutralisation ammoniacale.

Le résidu noir, lavé et séché, est traité par du sulfure de carbone qui dissout une petite quantité de sélénium libre. Un spectrogramme de Rayons X a permis de mettre en évidence la présence du séléniure Se_3Bi_2 .

La réaction est donc tout à fait analogue à celle obtenue avec le plomb.

Avec du bismuth réduit en poudre très fine (n° 200), on ne

constate tout d'abord aucune réaction avec le tétrafluorure. Mais une attaque superficielle lente entraîne probablement un échauffement progressif, car au bout d'une dizaine de minutes il apparaît une combustion vive libérant du sélénium, volatilisant du tétrafluorure et provoquant en certains points la fusion de l'hos-tafion. L'analyse, effectuée comme ci-dessus, a conduit à l'identification des mêmes produits.

Le tétrafluorure exerce donc sur le bismuth, comme sur le plomb, une action bien plus intense et profonde que l'hexafluorure.

En résumé, F_4Se attaque le bismuth à la température ordinaire en formant des fluorure et sélénure métalliques, tandis que du sélénium est libéré. Avec du bismuth pulvérulent, la réaction peut entraîner une combustion vive :



CHAPITRE XI

Action sur les composés hydrogénés

HYDROGÈNES SULFURÉ ET SÉLÉNIÉ.

Lorsqu'on met du tétrafluorure de sélénium en présence de ces gaz, on observe immédiatement la formation à la surface du liquide d'une pellicule jaune orangé formée d'un mélange de soufre et de sélénium dans le cas de l'hydrogène sulfuré, rouge et constituée uniquement par ce dernier élément avec l'acide sélénhydrique. On note également une réaction avec la vapeur se traduisant par des nuages colorés de soufre et de sélénium.

Si le tétrafluorure est étalé sur une paroi de verre, il se produit un boursoufflement dû à une production de fluorure de silicium provenant de l'attaque du silicate par l'acide fluorhydrique formé.

Pour obtenir une réaction en milieu homogène, il est commode de mélanger des solutions éthérées de gaz et de tétrafluorure. Il apparaît aussitôt des précipités orange et rouge. Après avoir effectué dans un tube d'hostafon une telle décomposition et en utilisant un excès de solution gazeuse, on sépare par décantation la liqueur éthérée acide et on l'additionne d'un peu d'une solution de soude. L'éther est évaporé sous vide et la recherche du sélénium dans le résidu aqueux est négative. La présence d'ions F^- est mise en évidence au moyen de chlorure de calcium.

Nous pouvons déduire de ces faits que F_4Se réagit à la température ordinaire sur les hydrogènes sulfuré et sélénié en donnant de l'acide fluorhydrique et en libérant du soufre et du sélénium à l'état élémentaire :



HYDROGÈNE ARSÉNIÉ.

Quelques gouttes de tétrafluorure de sélénium, introduites dans un flacon contenant de l'hydrogène arsénié, provoquent la formation de dépôts solides brun rougeâtre aux endroits atteints par le liquide. Puis, au bout de quelques instants, tout le récipient se recouvre intérieurement d'une pellicule brune qui se décolle en produisant de nombreuses cloques. Le verre est activement attaqué et l'on peut constater la présence de fluorure de silicium par son action sur l'eau. C'est ce gaz qui détache des parois la pellicule formée.

En présence d'un excès de AsH_3 .

On introduit dans un tube d'hostafion parfaitement desséché 1/4 à 1/2 cm³ de F_2Se et l'on réalise un vide d'environ 5 millimètres de mercure. On laisse alors rentrer dans l'appareil de l'hydrogène arsénié sec. On observe un dégagement de chaleur, et, comme précédemment, un dépôt brunâtre sur les parois, mais sans la formation des cloques qui étaient dues à l'attaque du verre. On laisse l'absorption se poursuivre pendant plusieurs heures à la pression atmosphérique.

L'hydrogène arsénié en excès est chassé par un courant d'azote qui véhicule en même temps quelques vapeurs acides se montrant à l'analyse constituées par du gaz fluorhydrique. Le contenu du tube est alors entraîné avec un peu d'eau ; on obtient ainsi une solution incolore que l'on sépare d'un précipité brun solide dense.

Le liquide est acide et fournit au contact de chlorure de calcium un précipité blanc de fluorure. La recherche du sélénium et de l'arsenic sur cette liqueur s'est montrée négative. Par contre, le solide brun est constitué par un mélange des deux éléments.

Les seuls produits mis en évidence sont donc : FH , Se et As .

La réaction peut s'exprimer ainsi :



Avec un excès de F_2Se .

Dans un petit tube à essai en hostafion transparent, nous avons disposé 1/4 à 1/2 cm³ de F_2Se . A l'aide d'un conduit d'adduction de faible diamètre en même matière plastique, nous avons fait passer à l'intérieur du liquide un courant très lent d'azote sec contenant un dixième de son volume d'hydrogène arsénié.

Un précipité de sélénium amorphe rouge apparut au sein du liquide, surtout au voisinage du tube adducteur ; son volume augmenta peu à peu et l'on nota un dégagement de chaleur faible. Tout l'hydrogène arsénié ne réagit pas au cours de la traversée du liquide. L'excédent vient, dans l'atmosphère du tube, se combiner aux vapeurs de tétrafluorure entraînées par le courant gazeux en formant un dépôt brun où l'arsenic est présent. Vue la faible tension de vapeur de F_2Se à la température ordinaire, de l'ordre de 10 mm de mercure, AsH_3 se trouve être en excès par rapport à F_2Se et c'est la réaction envisagée plus haut qui se réalise dans cette partie supérieure de l'appareil. On fait ainsi passer dans le tétrafluorure 50 à 60 cm³ du mélange gazeux.

Le contenu du tube est alors repris par de l'eau qui a pour effet de décomposer l'excès de F_2Se . On obtient un liquide tenant en suspension un précipité. Celui-ci est séparé par filtration : il est constitué par un mélange de sélénium et d'arsenic.

La recherche de l'arsenic dans la solution a été faite de la manière suivante. On traite par un courant d'anhydride sulfureux. Il se sépare ainsi un abondant précipité de sélénium provenant

de l'excès de tétrafluorure utilisé. On ajoute un volume égal d'acide chlorhydrique et l'on poursuit la réduction de l'acide sélénieux. La liqueur est filtrée, puis portée un quart d'heure à l'ébullition. On traite par de l'eau oxygénée tout en maintenant aux environs de 100° C, jusqu'à cessation du dégagement de chlore provenant de l'oxydation de l'acide chlorhydrique ajouté. L'anhydride sulfureux est transformé en acide sulfurique. On concentre par ébullition, reprend par de l'eau et ajuste le pH entre 4 et 5. De cette façon, il sera possible de réduire par l'hydrogène sulfuré l'acide arsénique éventuellement présent, et d'éliminer en même temps les dernières traces de sélénium ayant pu échapper à l'action de l'anhydride sulfureux. Le précipité blanc de soufre qui se forme est coagulé et séparé par filtration.

Le liquide, qui ne donne plus de soufre à chaud avec SH_2 , est alors additionné d'un volume égal d'acide chlorhydrique et traité de nouveau par l'hydrogène sulfuré. Il apparaît une coloration jaune, puis un précipité floconneux de même couleur, caractéristique du sulfure d'arsenic. L'identité de ce produit est contrôlée après transformation de l'arsenic en arséniate d'argent rouge brique insoluble en milieu neutre.

La solution contenait donc de l'arsenic sous forme oxydée soluble, provenant de la décomposition au contact de l'eau du fluorure d'arsenic F_3As :



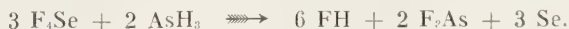
De l'acide fluorhydrique a dû aussi se former; il ne peut être recherché, car l'action de F_3As sur l'eau en a fourni aussi. Ces faits nous permettent d'exprimer ainsi la réaction :



En résumé, F_4Se réagit à la température ordinaire sur l'hydrogène arsénié en produisant du gaz fluorhydrique et en libérant du sélénium et de l'arsenic à l'état élémentaire :



Avec un excès de F_4Se , l'arsenic libre n'apparaît pas; il se combine au fluor sous forme de trifluorure F_3As :



CHAPITRE XII

Action sur les Sels

HALOGÉNURES ALCALINS.

E. E. AYNLEY, R. D. PEACOCK et P. L. ROBINSON (41) avaient constaté en 1953 une dissolution de la plupart des halogénures alcalins dans le tétrafluorure de sélénium, celle-ci étant suivie d'une réaction.

Avec les fluorures, ils obtiennent des produits auxquels ils donnent le nom de complexes et leurs analyses les conduisent à admettre la formule F_4SeM (M étant un métal alcalin).

Avec les autres halogénures, il est seulement fait mention de l'observation d'une réaction, sans préciser sa nature.

Chlorure de potassium.

Du chlorure de potassium est desséché par calcination à 500° C. Après pulvérisation, on passe au tamis (n° 200) et l'on procède à une nouvelle dessiccation à 500° C avant d'introduire la substance dans un tube d'hostafion contenant déjà du tétrafluorure. En mélangeant avec un agitateur de téflon, le liquide devient laiteux, puis de plus en plus pâteux. La réaction se poursuit doucement et l'on ajoute finalement un excès de chlorure. Après trituration, le solide blanc pulvérulent est abandonné pendant une journée dans le tube soigneusement bouché.

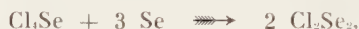
On obtient ainsi un mélange qui ne fume plus à l'air comme le tétrafluorure, mais possède cependant une odeur acide et réagit sur l'eau en donnant une solution où le fluor, le chlore et le sélénium peuvent être respectivement mis en évidence au moyen de chlorure de calcium, de nitrate d'argent et d'anhydride sulfureux.

Le même produit est introduit dans un tube que l'on scelle sous vide. Un chauffage modéré permet d'obtenir sur les parois restées froides la sublimation d'une substance blanche constituée par de petits cristaux. Ceux-ci, isolés, se dissolvent dans l'eau en donnant une liqueur acide où l'on retrouve du sélénium et des ions Cl^- . Le fluor, par contre, y est absent. Ceci nous permet d'envisager la présence de tétrachlorure de sélénium, réagissant avec l'eau suivant l'équation :



Le produit sublimé, ainsi que le mélange provenant de la réaction avec le tétrafluorure, donne par trituration avec du sélénium

une masse brun clair qui, au contact de l'eau, libère de nouveau cet élément sous forme amorphe rouge. C'est une propriété connue du tétrachlorure, qui conduit d'abord à la formation d'halogénure inférieur de couleur brune,



puis à une hydrolyse :



On peut faire une expérience analogue avec le soufre, mais la couleur est alors jaune orange et le précipité final contient à la fois du soufre et du sélénium. On a la réaction :



Ces transformations faciles en halogénures inférieurs, qui n'ont pas lieu avec le tétrafluorure, permettent d'établir l'identité de Cl_4Se dans le produit de réaction envisagé.

D'autre part, le résidu de la sublimation précédente est soluble dans l'eau. La présence d'ions F^- est mise en évidence au moyen de chlorure de calcium. Le chlore libre n'a pu y être caractérisé à l'aide du réactif de Villiers.

La réaction suivante rend compte de l'action sur le chlorure de potassium :



Bromure de potassium.

On opère comme avec le chlorure. Séché de la même manière, le sel est introduit par petites portions dans le tétrafluorure. Il prend aussitôt une couleur orange et l'on note un dégagement de chaleur. En opérant ainsi, la réaction est calme. Par contre, l'addition en une fois d'une grande quantité d'halogénure provoque un échauffement conduisant à une libération de brome sous forme de vapeurs rouges.

Peu à peu, le liquide disparaît et finalement on triture un mélange pulvérulent orange auquel on ajoute un excès de bromure avant de laisser en contact une journée.

Le produit final est entièrement soluble dans l'eau qui se charge d'ions F^- et Br^- et de sélénium sous forme oxydée. Dans du sulfure de carbone desséché sur chlorure de calcium, la solubilité n'est que partielle. La liqueur grenat foncé que l'on sépare est évaporée sous vide à la température ordinaire. On obtient un résidu solide rouge qui se décompose au contact de l'eau en fournissant une liqueur acide incolore contenant des ions Br^- et du sélénium. Le tétrabromure de sélénium répond à ces caractères :



Le résidu insoluble dans le sulfure de carbone est lavé à plusieurs reprises avec ce solvant, puis séché. C'est un mélange de

fluorure et de bromure de potassium ne contenant pas de sélénium.

Remarquons que le tétrabromure de sélénium est décomposable à la chaleur au-dessus de 70° C :



C'est pourquoi une réaction trop brutale peut conduire à une libération de brome à l'état de vapeur, par suite de l'élévation de la température. D'ailleurs, si l'on opère dans un récipient clos, le protobromure, au cours du refroidissement, fixe de nouveau le brome libéré en redonnant le tétrabromure.

Enfin, une des propriétés de Br_4Se est de se combiner à certains halogénures alcalins : avec le bromure de potassium, on obtient le sélénobromure Br_6SeK_2 . Comme nous avons opéré en présence d'un excès de BrK , il est probable que ce composé a pris naissance et ce fait explique la couleur différente du tétrabromure lorsqu'il est seul ou bien mélangé au bromure : rouge foncé dans un cas, il est orange pâle dans l'autre.

L'ensemble de ces observations nous permet donc d'écrire la réaction :



Iodure de potassium.

On opère comme avec le bromure, en s'entourant des mêmes précautions, car une addition brusque d'iodure séché à 500° C peut produire une élévation de température suffisante pour libérer des vapeurs d'iode. Le mélange devient noir et se prend en masse. On l'abandonne une journée après l'avoir trituré avec un excès de sel.

Le produit obtenu libère de l'iode au contact de l'eau, tandis qu'il reste un résidu insoluble contenant ce métalloïde et du sélénium. Au bout de plusieurs lavages, on enlève toujours de l'iode.

Par analogie avec les autres halogénures, le produit noir mélangé à l'excès d'iodure pourrait être constitué par un iodure de sélénium. L'extraction par le sulfure de carbone, tentée comme nous l'avons fait pour le tétrabromure, nous a permis d'enlever la majeure partie de l'iode, mais seulement une très petite quantité de sélénium. Tout s'est passé comme si nous avions effectué l'épuisement d'un mélange.

D'autre part, en mettant en présence de l'iodure de potassium un grand excès de tétrafluorure, on obtient un solide noir au fond du récipient et la solution claire surnageante est colorée en rouge violacé. Cette teinte est due à de l'iode libre passé en solution : elle est identique à celle qu'on observe en faisant dissoudre cet halogène dans du tétrafluorure. Nous déduisons de ces faits que l'iode et le sélénium libérés par la réaction sont présents sous forme de mélange.

Enfin, du fluorure de potassium est mis en évidence comme dans les expériences précédentes.

Nous exprimerons ainsi ces résultats :



En résumé, le tétrafluorure de sélénium réagit à la température ordinaire sur les chlorures, bromures et iodures alcalins. Le fluor se combine au métal et déplace l'halogène.

Celui-ci, dans le cas des chlorures et bromures, s'unit au sélénium en donnant respectivement Cl_4Se et Br_4Se :



Avec le bromure, le dégagement de chaleur produit par la réaction peut amener la décomposition du tétrabromure en brome et protobromure Br_2Se_2 .

BROMURE DE BISMUTH.

Les activités du tétrafluorure et de l'hexafluorure de sélénium sur les halogénures alcalins présentent une différence essentielle : à la température ordinaire, le premier dérivé forme immédiatement avec les bromures du tétrabromure de sélénium, tandis que le second n'en donne pas. Nous avons cherché à utiliser cette observation pour constituer un réactif permettant de caractériser le composé le moins fluoré en présence de l'autre. Nous avons pu réaliser un milieu homogène pouvant contenir de petites quantités de ces deux fluorures et d'un bromure métallique. Dans ce but, nous nous sommes adressé à l'éther, de préférence à l'acétone qui n'est pas inactive vis-à-vis du tétrafluorure. Les bromures alcalins et alcalino-terreux, n'étant pas solubles dans l'éther anhydre ou très peu, nous avons retenu le bromure de bismuth Br_3Bi qui y est très soluble (NICKLÈS) (50).

Pour obtenir ce sel, on utilise généralement la combinaison directe du brome avec le métal. De nombreux auteurs conseillent d'opérer en présence d'un solvant, en particulier l'éther, pour modérer la réaction. En réalité, cette addition ne nous a jamais donné de bons résultats, car le brome libre conduit à la formation de dérivés organiques bromés, de la bromacétone notamment. L'on aboutit finalement à un produit sirupeux ou corné difficile à purifier. Nous avons reconnu d'autre part qu'il était nécessaire d'opérer à l'abri de l'humidité atmosphérique qui transforme le composé en bromure de bismuthyle BrBiO .

Nous avons effectué notre préparation en l'absence de solvant, l'action étant modérée par l'admission lente du brome à l'état de vapeur. Comme le bismuth se recouvre d'une couche de bromure solide qui le protège, nous avons dû porter le métal à la température de sa fusion. Le sel qui se forme alors est liquide et il suffit d'agiter un peu le mélange pour avoir une action régulière.

Pratiquement, on utilise deux ampoules cylindriques communiquant par un robinet lubrifié à l'aide d'une graisse polyfluorée résistant à l'attaque du brome. Dans l'une des ampoules, on dispose l'halogène liquide desséché au préalable par addition d'anhydride phosphorique et filtré sur coton de teflon. On chauffe un peu cette ampoule de façon à chasser l'air à l'aide des vapeurs de brome et l'on ferme le robinet. On fait ensuite le vide dans l'autre ampoule où l'on a disposé des fragments de bismuth.

Le métal est d'abord fondu, puis l'on laisse lentement pénétrer l'halogène. Le dégagement de chaleur maintient le bismuth en fusion, sans qu'il soit nécessaire de chauffer. Le bromure jaune vif formé distille en grande partie. On agite l'appareil pour étaler le métal liquide sur les parois. A la fin de l'opération, le robinet est entièrement ouvert et l'on chauffe le résidu de bismuth dans un excès d'halogène jusqu'à sa disparition. L'ampoule à brome est ensuite séparée à l'aide du chalumeau. On effectue une purification du bromure par chauffage dans le vide : l'excès de métalloïde est éliminé, tandis que le bromure qui distille se condense sur les parties froides de l'appareil. Quand celui-ci est revenu à la température ambiante, on laisse pénétrer dans l'ampoule de l'air sec et de l'éther déshydraté sur du sodium. On obtient une solution concentrée de bromure, très légèrement jaune, dont on ajuste le titre à 10 % environ, après avoir effectué un prélèvement que l'on évapore et pèse à l'abri de toute humidité.

La solution est conservée en flacon de verre soigneusement bouché. A la longue, on observe sur les parois du récipient l'apparition d'un léger dépôt jaune opaque de bromure de bismuthyle provenant d'une petite réaction avec l'oxygène et l'eau de l'atmosphère. La solution se conserve ainsi bien anhydre.

L'addition de ce réactif à une solution étherée de F_3Se produit aussitôt un précipité blanc dense de trifluorure de bismuth F_3Bi qui se rassemble au fond du récipient. La liqueur claire surnageante, de couleur orangée, est décantée et évaporée sous vide à l'abri de l'humidité. On obtient un résidu jaune orange qui présente les caractères du tétrabromure de sélénium que nous avons indiqués précédemment. La réaction de double décomposition est la suivante :



Au moment où l'addition du réactif ne provoque plus l'apparition du précipité blanc de fluorure de bismuth, la teinte orangée de la solution vire au brun rouge foncé; le résidu d'évaporation de ce liquide est alors rouge vif. Ce changement de coloration est dû probablement à la présence d'une combinaison de Br_4Se et Br_3Bi , car on le constate aussi en mélangeant des solutions étherées de ces deux bromures.

L'observation de la couleur des liqueurs et de leurs résidus d'évaporation sous vide, avec ou sans excès de réactif, permet de confirmer l'existence de tétrafluorure dans la solution.

En effet, l'hexafluorure ne donne lieu à aucune précipitation ou coloration immédiate. Une transformation lente peut apparaître au bout de plusieurs jours.

L'action du réactif sur une solution étherée anhydre de gaz fluorhydrique provoque également l'apparition d'un précipité blanc de trifluorure de bismuth par échange des halogènes, mais dans ce cas la liqueur surnageante reste incolore. Il en est de même des produits d'hydrolyse du tétrafluorure de sélénium. En faisant passer pendant quelques minutes un courant d'air humide dans une solution étherée de tétrafluorure, on obtient un mélange qui donne encore un précipité blanc avec le réactif, mais on ne constate plus aucune coloration de la liqueur. La réaction peut être exprimée par le schéma suivant, où l'on a groupé l'hydracide avec l'anhydride sélénieux, car celui-ci, peu soluble dans l'éther, s'y trouve solubilisé en présence de gaz fluorhydrique ou bromhydrique à l'état de combinaison :



Le composé $4 \text{ BrH}.\text{SeO}_2$ a été isolé par DITTE en 1877 (51).

La solution étherée de Br_3Bi est un réactif commode de F_3Se . Elle nous a permis de mettre en évidence la formation de ce dernier composé dans l'action de l'hexafluorure sur le mercure et sur l'hydrogène arsénié.

SÉLÉNIURES.

L'action sur ces composés a été réalisée dans des tubes en hostaffon en projetant de petites quantités de substances finement pulvérisée dans le tétrafluorure.

Lorsque la réaction est vive, on observe un dégagement de chaleur important provoquant la vaporisation rapide du liquide; du sélénium est libéré et forme un dépôt rouge sur les parois, tandis qu'on observe des zones de fusion de l'hostaffon. L'étude des résidus montre toujours dans ce cas la présence de petites quantités de séléniure qui ont échappé à l'attaque par suite de leur inclusion dans du sélénium fondu.

Le contact de certains séléniures avec le tétrafluorure ne donne lieu à aucune réaction immédiate. On laisse alors les deux substances en contact dans le tube soigneusement bouché. La réaction est lente et ce n'est qu'au bout de plusieurs jours, ou même de plusieurs semaines, que l'on observe l'apparition de sélénium qui donne au solide une teinte plus ou moins rougeâtre. La transformation est souvent incomplète et l'on retrouve dans la masse du séléniure non attaqué.

Séléniure d'antimoine Se_3Sb_2 .

Il ne se produit pas de réaction vive à la température ordinaire. Au bout d'une journée, on constate l'apparition de sélénium libre, le solide ayant pris une coloration brune. Après destruction par l'eau du liquide en excès séparé par décantation, on

caractérise la présence de l'ion Sb^{3+} , à l'exclusion de l'ion Sb^{5+} , par les méthodes déjà indiquées. Il s'est donc formé du trifluorure d'antimoine F_3Sb qui s'est dissous dans le fluorure de sélénium en excès.

Le résidu solide est lavé, séché et traité par du sulfure de carbone. On extrait ainsi une petite quantité de sélénium libre qui colore ce solvant en jaune. D'autre part, la spectrographie par Rayons X peut mettre en évidence du séléniure d'antimoine ayant échappé à la décomposition.

Si la réaction s'est montrée lente à la température ordinaire, il n'en a pas été de même aux environs de 35°C . On observe alors un léger bouillonnement dans le liquide, puis la température s'élève de plus en plus et la réaction devient vive en libérant un nuage rouge de sélénium. On assiste encore à la formation de trifluorure :



Séléniure de silicium Se_2Si .

Ce composé a été préparé comme nous l'avons déjà indiqué. Au contact du tétrafluorure, il se produit une réaction très vive entraînant la projection hors du tube de son contenu.

Du sélénium est libéré tandis qu'il se forme du fluorure de silicium :



Séléniure de mercure SeHg .

Nous n'avons observé aucune réaction à la température ordinaire, même au bout d'une dizaine de jours. Le produit n'avait pas changé de teinte et ne contenait pas de sélénium libre susceptible d'être extrait au sulfure de carbone. Le tétrafluorure fut détruit au moyen d'un peu d'eau et l'hydrogène sulfuré donna une très légère coloration noire après l'élimination du sélénium, due à la présence d'une petite quantité de sulfure de mercure.

L'attaque du séléniure à la température ordinaire a donc été très faible ou nulle.

Séléniures d'étain SeSn et de bismuth Se_3Bi_2 .

Il ne se produit aucune réaction immédiate, mais au bout de plusieurs semaines les solides prennent une teinte rougeâtre et le sélénium peut y être caractérisé à l'état libre après son extraction au moyen de sulfure de carbone.

Séléniure de plomb SePb .

En présence de tétrafluorure, l'attaque est immédiate et dégage de la chaleur. Il se forme du fluorure de plomb F_2Pb et l'on observe un dépôt de sélénium sur les parois du tube :



En résumé, F_2Se réagit lentement à la température ordinaire sur les séléniures d'antimoine, d'étain et de bismuth. La réaction est vive avec les dérivés correspondants du silicium ou du plomb. Elle l'est également dans le cas du composé de l'antimoine lorsque la température atteint 25°C environ. On assiste à une libération de sélénium, tandis que le fluor passe à l'état de fluorures.

Le séléniure mercurique n'est pas attaqué, ou seulement très peu.

HYPOSULFITE DE SODIUM.

Comme pour l'hexafluorure de sélénium, nous avons étudié le comportement du tétrafluorure vis-à-vis des solutions aqueuses d'hyposulfite de sodium. La présence de l'eau provoque une décomposition en acides fluorhydrique et sélénieux :



C'est donc le mélange de ces deux acides dans les proportions définies par cette réaction qui, en fait, agira sur l'hyposulfite.

Hyposulfite N/10.

Des prélèvements de tétrafluorure sont effectués au moyen d'ampoules en téflon longuement effilées aux deux extrémités. Le liquide est introduit dans un excès d'hyposulfite N/10. Cette opération est effectuée en faisant arriver très lentement le fluorure par un des orifices capillaires de l'ampoule. Un agitateur mécanique assure l'homogénéisation de la solution de thiosulfate. Sans cette précaution, il pourrait se produire des projections entraînant des pertes et une précipitation de sélénium, voire même de soufre, localisée au point d'introduction du fluorure. Lorsque la réaction est terminée, on titre l'excès d'hyposulfite au moyen d'une solution N/10 d'iode en présence d'empois d'amidon. Avec des solutions exactement décimales, nous avons obtenu les résultats suivants :

	1 ^{er} essai	2 ^e essai	3 ^e essai
F_2Se pesé (en mg)	123	156	163
Volume de solution de thiosulfate utilisé (en cm ³)	29,3	36,45	35,5
Nombre de molécules de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ correspondant à 1 F_2Se	3,69	3,62	3,37

Le troisième dosage a été exécuté en faisant d'abord réagir le tétrafluorure sur un peu d'eau, puis en ajoutant ensuite la solution d'hyposulfite.

Pour plus de commodité, tous les essais ultérieurs ont été réalisés avec une solution titrée de tétrafluorure dans de l'éther anhydre, préparée et conservée dans une fiole jaugée à col effilé muni d'un petit bouchon rodé. Les prélèvements étaient effectués à l'aide d'une pipette de 10 cm³ terminée à sa partie inférieure par un long capillaire pouvant être introduit dans le col du ballon. En opérant de cette manière, l'halogénure ne réagit plus brutalement au contact de l'eau et l'on peut s'affranchir de l'emploi de l'agitateur mécanique.

0,9791 g de tétrafluorure est dissous dans de l'éther anhydre, de façon à former 200 cm³ de solution. Chaque prélèvement de 10 cm³ contient ainsi 0,049 g de F₄Se.

On utilise pour chaque dosage 15 cm³ de la solution de thio-sulfate N/10. Dans trois essais successifs, on a consommé 11,7 cm³, 11,2 cm³ et 11,2 cm³ d'hyposulfite, ce qui correspond à 3,7, 3,54 et 3,54 molécules de S₂O₃Na₂ pour une de F₄Se.

Hyposulfite N/100.

Ces nouveaux essais ont été effectués avec les solutions utilisées précédemment, mais les 15 cm³ d'hyposulfite N/10 ont été additionnés au préalable de 135 cm³ d'eau.

	Volume de S ₂ O ₃ Na ₂ consommé .	Nombre de molécules de S ₂ O ₃ Na ₂ correspondant à 1 F ₄ Se
1 ^{er} essai	9,4 cm ³	2,97
2 ^e essai	9,5	3,00
3 ^e essai	9,4	2,97
4 ^e essai	9,7	3,06

Nous observons donc la correspondance d'une molécule de F₄Se pour trois de S₂O₃Na₂, si l'on opère en milieu suffisamment dilué, en particulier en solution centinormale.

Hyposulfite N/10 en présence d'iodure de potassium.

Nous sommes parti des mêmes prises d'essai; mais nous n'avons pas effectué de dilution et avons ajouté environ 1 cm³ de solution saturée d'iodure de potassium. L'excès d'hyposulfite n'est titré à l'iode que lorsque la précipitation du sélénium est complète. Celle-ci est longue et l'on devra laisser en contact 24 heures (essais I et II). On peut abrégé ce temps en portant le mélange à l'ébullition, mais l'opération est hasardeuse, car l'on observe une décomposition entraînant une précipitation partielle de soufre. Nous avons néanmoins obtenu de cette manière un chiffre comparable aux précédents (essai III).

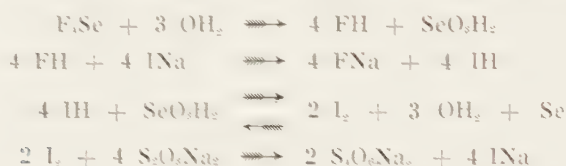
Les résultats sont satisfaisants en portant les solutions à 40° C

pendant 2 heures (essais IV et V) ou à 50° C pendant 1 heure (essais VI, VII et VIII). La séparation du précipité de sélénium avant le dosage final n'a pas été faite dans les essais V et VII, ce qui montre que cette opération n'est pas nécessaire. La quantité d'iode libre n'est en effet pas suffisante pour provoquer l'oxydation de cet élément.

Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau suivant :

	Conditions de précipitation	Volume de $S_2O_3Na_2$ N 10 consommé	Molécules de $S_2O_3Na_2$ correspondant à 1 F_4Se
Essai I	Repos de 24 h.	12,75 cm ³	4,03
Essai II	»	12,65	4,00
Essai III	A l'ébullition	12,70	4,01
Essai IV	2 h. à 50° C	12,85	4,06
Essai V	»	12,85	4,06
Essai VI	1 h. à 50° C	12,65	4,00
Essai VII	»	12,65	4,00
Essai VIII	»	12,60	3,98

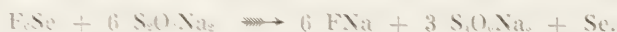
En présence d'iodure de potassium, nous observons donc qu'une molécule de tétrafluorure réagit avec 4 molécules de thiosulfate. Le résultat est identique si le fluorure a d'abord été décomposé par l'eau. En ajoutant ensuite l'iodure, on obtient une libération d'iode et de sélénium, l'halogène pouvant être dosé par $S_2O_3Na_2$. Les réactions suivantes permettent d'expliquer ces observations :



Au total, $F_4Se + 4 S_2O_3Na_2 \rightleftharpoons 4 FNa + 2 S_4O_6Na_2 + Se$.

L'iodure alcalin intervient donc comme intermédiaire pour permettre une réaction de décomposition complète en présence d'un excès de thiosulfate.

Le résultat est analogue à celui obtenu avec l'hexafluorure :



L'action combinée de l'hyposulfite et de l'iodure offre donc un moyen de dosage commode des fluorures de sélénium ou, plus exactement, du fluor contenu dans ces produits, cet halogène fournissant de l'iode dosé volumétriquement.

En résumé, F_4Se est décomposé à la température ordinaire par les solutions aqueuses de thiosulfates alcalins. Les résultats sont inconstants et l'on observe une correspondance de 3,5 à 3,7 molécules d'hyposulfite pour 1 F_4Se , si la solution saline est décimor-

male. En milieu dix fois plus dilué, la correspondance est exactement de 3 molécules d'hyposulfite pour une de tétrafluorure. Dans ces conditions, on n'observe pas de précipitation immédiate de sélénium.

En opérant en présence d'un iodure alcalin, ce métalloïde est libéré lentement à la température ordinaire et plus rapidement par chauffage. La correspondance est alors de 4 $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ pour 1 F_4Se . Nous savons déjà qu'elle est de 6 $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ pour 1 F_6Se . Nous constatons ainsi que l'hyposulfite en présence de INa permet de réaliser un dosage volumétrique du fluor combiné au sélénium dans ses divers dérivés.

CONCLUSIONS

Au cours de ce travail, nous décrivons, pour l'obtention des fluorures de sélénium par union directe des éléments, les dispositifs expérimentaux qui nous ont permis de réaliser entre les deux métalloïdes des contacts satisfaisants nécessaires pour effectuer des préparations régulières et rapides.

L'emploi du fluor libre et de composés particulièrement fluorants nous a amené à créer de nombreux appareillages utilisant des matériaux spéciaux : métalliques (cuivre, argent, nickel), plastiques (dérivés fluorés : hostallon, téflon) et divers (fluorine, graisses fluorées, etc.).

L'étude des propriétés physiques des composés purifiés nous a conduit à rapporter l'action de l'eau sur le dérivé hexafluoré à une simple solubilité que nous avons déterminée. Au-dessous de -100°C , la mesure des tensions de vapeur a fourni pour ce gaz des valeurs plus faibles que celles calculées au moyen des relations mentionnées dans la littérature. Nous indiquons pour le tétrafluorure les résultats obtenus relatifs à la densité, au point de fusion et au calcul du poids moléculaire par la densité de vapeur.

En ce qui concerne les propriétés chimiques, nous avons d'abord envisagé le comportement des hexa et tétrafluorures vis-à-vis des éléments suivants : hydrogène, arsenic, antimoine, silicium, sodium, potassium, magnésium, zinc, étain, plomb, bismuth. Il se forme des fluorures, trivalents pour l'arsenic et l'antimoine, et le sélénium libéré peut entrer en combinaison à l'état de séléniures, ou de polyséléniures dans le cas des métaux alcalins. Se_3Sb_3 , SeZn , SeSn , SePb et Se_3Bi_2 ont été identifiés par leurs spectrogrammes de Rayons X. Le tétrafluorure montre dans ses réactions une plus grande activité chimique que l'hexafluorure. C'est ainsi qu'avec l'antimoine, le silicium, l'étain, le plomb et le bismuth, il conduit à une désagrégation lente, mais profonde, de la masse élémentaire, tandis que le dérivé saturé ne produit dans les mêmes conditions qu'une altération superficielle ou nulle.

Nous faisons une réserve pour le mercure, dont l'action particulière nous a permis d'obtenir le tétrafluorure à partir du dérivé hexahalogéné. Enfin, le magnésium et le zinc, très peu altérés, sont probablement protégés par une mince couche de fluorure et séléniure métalliques.

Les hydrogènes sulfuré, sélénié et arsénié sont immédiatement décomposés par le tétrafluorure. Lente avec l'halogénure saturé, la réaction devient rapide en présence d'eau. Il se forme de l'acide fluorhydrique et les métalloïdes sont libérés. Dans le cas de l'hydrogène arsénié, nous avons constaté que l'arsenic pouvait ne

pas apparaître et se transformer en trifluorure. Il nous a été possible avec ce gaz de réaliser le passage de F_6Se à F_3Se .

Les iodures alcalins libèrent de l'iode et du sélénium, tandis que les chlorures et bromures conduisent aux dérivés tétrahalogénés de ce dernier élément. Ici encore, F_3Se réagit avec plus d'intensité, ce qui nous a permis de mettre au point un réactif le caractérisant en présence du composé hexavalent.

Les sulfures alcalins et le séléniure de plomb sont complètement décomposés à la température ordinaire et le tétrafluorure étend son activité aux séléniures d'antimoine, de silicium, d'étain et de bismuth.

Nous avons mis en évidence, au cours de nos recherches, de nombreuses réactions d'oxydation produites par l'hexafluorure en présence d'eau. Il se forme de l'acide fluorhydrique ou des fluorures et le sélénium oxydé donne de l'acide sélénieux ou ses sels. C'est ce que nous avons observé avec le mercure, le plomb, l'hydrazine, les iodures, sulfite, ferro et ferri-cyanures alcalins. Les sélénites mercurieux et de plomb ont été identifiés et l'étude quantitative de la réaction avec le sulfite nous a permis de montrer qu'une molécule de fluorure correspondait à la formation d'une molécule de sulfate. L'oxydation des ferrocyanures conduit d'abord aux ferri-cyanures. La perte ultérieure d'un groupement CN nous a permis de constater le passage de la série des hexacyanures complexes à celle des pentacyanures.

L'étude du comportement des fluorures de sélénium vis-à-vis des solutions d'hyposulfite nous a conduit à des résultats différents selon les concentrations salines utilisées. Avec des solutions diluées, on observe l'équivalence de six molécules d'hyposulfite à une d'hexafluorure ou à deux de tétrafluorure. Du sélénium libre apparaît dans le premier cas. Les solutions concentrées fournissent des précipités mixtes de soufre et de sélénium et le rapport hyposulfite/hexafluorure est variable.

Enfin, l'action combinée des iodures et hyposulfites alcalins nous a permis d'effectuer des dosages du fluor et du sélénium dans leurs combinaisons. Chaque atome de fluor correspond à une molécule d'hyposulfite.

En résumé, le tétrafluorure de sélénium présente des propriétés chimiques comparables à celles de l'hexafluorure, mais plus intenses. En présence d'eau, le dérivé saturé donne lieu à des réactions d'oxydation.

Notice bibliographique

- (1) H. MOISSAN, Ann. chim. Phys., 6^e ser., 24, p. 239, 1891; le fluor et ses composés, Paris, 8, p. 123, 1900.
- (2) E. B. R. PRIDEAUX, Proc. Roy. Soc., 22, p. 19, 1906 et 24, p. 238, 1905; J. Chem. Soc., 89, p. 316-32, 1906.
- (3) P. LEBEAU, C. R., 144, p. 1042-4 et 1347-8, 1907; C. R., 145, p. 190-2, 1907.
- (4) D. M. YOST et W. H. CLAUSSEN, J. Am. Chem. Soc., 55, p. 885-91, 1933.
- (5) W. KLEMM et P. HENKEL, Z. anorg. Chem., 207, p. 73-86, 1932.
- (6) A. A. BANKS et A. J. RUDGE, Nature, 171, p. 390-1, 1953.
- (7) W. KLEMM et P. HENKEL, Z. anorg. Chem., 222, p. 65-6, 1935.
- (8) H. SACHSSE et E. BARTHOLOMÉ, Z. physik. Chem., B 28, p. 257-66, 1935.
- (9) H. A. SKINNER, Trans. Faraday Soc., 41, p. 645-62, 1945.
- (10) A. EUCKEN et A. BERTRAM, Z. physik. Chem., B 31, p. 361-81, 1936.
- (11) KLEMM et P. HENKEL, Z. anorg. Chem., 213, p. 115-25, 1933.
- (12) D. M. YOST, C. C. STEFFENS et S. T. GROSS, J. Chem. Phys., 2, p. 311-6, 1934.
- (13) N. S. N. NATH, Proc. Indian Acad. Sci., A, p. 250-9, 1934.
- (14) B. M. HOKHBERG et E. Y. ZANDBERG, J. Tech. Phys. (U.S.S.R.), 12, p. 65-75, 1942.
- (15) W. KLEMM et P. HENKEL, Z. anorg. Chem., 222, p. 70-2, 1935.
- (16) L. O. BROCKWAY et L. PAULING, Proc. Natl. Acad. Sci., 19, p. 68-73, 1933.
- (17) H. BRAUNE et S. KNOKE, Z. physik. Chem., B 21, p. 297-309, 1933.
- (18) T. G. PEARSON et P. L. ROBINSON, J. Chem. Soc., 136, p. 1427-9, 1933.
- (19) O. RUFF, F. EBERT et W. MENZEL, Z. anorg. Chem., 207, p. 54, 1932.
- (20) D. M. YOST, Proc. Indian Acad. Sci., 8 A, p. 333-40, 1938.
- (21) W. HÜCKEL, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen. M.-p. K., 1946, p. 36-7.
- (22) W. RAMSAY, C. R., 144, p. 1196, 1907.
- (23) A. A. BANKS, Brit. 713,119, Aug. 4, 1954.
- (24) L. A. CONGDON et W. W. BRAY, Chem. News, 128, p. 266-8, 1924.
- (25) E. KELLER, J. Am. Chem. Soc., 19, p. 771-78, 1897.
- (26) H. BAUER, Ber., 48, p. 507-8, 1915.
- (27) L. MARINO, Z. anorg. Chem., 65, p. 32-7, 1909.
- (28) F. A. GOOCH et PIERCE, Am. J. Sci., (4), I, 31.
- (29) I. G. RYSS et P. BESZMEANOVA, Zav. Lab., 4, p. 163, 1935.
- (30) J. NEUDORFFER, Ann. Chim. 12^e sér., 8, p. 501-44, 1953.
- (31) N. W. TIDESWELL, F. H. KRUSE et J. D. Mc CULLOUGH, Acta cryst. Danem., 10 N° 2, p. 99-102, 1957.
- (32) R. D. PEACOCK, J. Chem. Soc., 1953, p. 3.617-9.
- (33) S. OLSHAUSEN, Z. Krist., 61, p. 463-514, 1925.
- (34) L. S. RAMSDELL, Am. Miner., 10, p. 281-304, 1925.
- (35) V. M. GOLDSCHMIDT, Naturwissenschaften, 14, p. 477-85, 1926.
- (36) FRONDEL, Am. Miner., 24, 12, Pt. 2-7, 1939.
- (37) RATHKE, J. prakt. Chem., 95, p. 1, 1865; 1-33, 1870,

- (38) L. CAMBI, *Gazz. chim. ital.*, **41**, *I*, p. 157-66, 1911.
- (39) G. STAEDELER, *Liebigs Ann.*, **151**, p. 1-24, 1869.
- (40) E. B. R. PRIDEAUX et C. B. COX, *J. Chem. Soc.*, **131**, p. 928-9, 1927;
133, 1603-7, 1928.
- (41) E. E. AYNSLEY, R. D. PEACOCK et P. L. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, **1952**,
p. 1231-4.
- (42) N. BARTLETT et P. L. ROBINSON, *Chem. and Ind.*, **1956**, p. 1351.
- (43) C. GRITMAN, C. A. TOCE et R. BROUSSARD, *U. S.*, **2**, **715**, **081**, Aug. 9,
1955.
- (44) J. A. ROLFE, L. A. WOODWARD et D. A. LONG, *Trans. Faraday Soc.*,
49, p. 1388-99, 1953.
- (45) H. J. M. BOWEN, *Nature*, **172**, p. 171, 1953.
- (46) M. A. HEPWORTH, P. L. ROBINSON et G. WESTLAND, *Chem. and Ind.*,
1955, p. 1516-7.
- (47) R. CAMPBELL et P. L. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, **1956**, p. 785.
- (48) E. E. AYNSLEY et G. HETHERINGTON, *J. Chem. Soc.*, **1954**, p. 4695-6.
- (49) J. S. WILCOX et E. B. R. PRIDEAUX, *J. Chem. Soc.*, **127**, p. 1543-6, 1925.
- (50) NICKLÈS, *C. R.*, **48**, p. 837-40, 1859.
- (51) A. DITTE, *Ann. Chim. Phys.*, 5^e sér., **10**, p. 82-8, 1877.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ :

Sur les structures des sélénures
comparées à celles des sulfures et tellures métalliques

Vu et approuvé :

Le Doyen,

R. FABRE.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur,

J. SARRAILH.

